

**Univerzita Karlova**  
**Přírodovědecká fakulta**

Studijní program: Biologie

Studijní obor: Biologie



**Anna Šabršulová**

Kinetika vybraných herbicidů a jejich biodegradace v půdním a vodním prostředí  
Kinetics of selected herbicides and their biodegradation in soil and water environments

Bakalářská práce

Školitel: RNDr, Milada Matoušková, Ph.D.

Konzultant: RNDr. Martin Černý, Ph.D.

Praha, 2018

## **Zadání bakalářské práce**

**Název práce:** Kinetika vybraných herbicidů a jejich biodegradace v půdním a vodním prostředí

**Cíle práce** Cílem bakalářské práce je rešerše odborné literatury zaměřené na studium chování a kinetiky vybraných herbicidů a jejich metabolitů ve vazbě na hydrologické procesy a způsoby jejich biodegradaci v půdním a vodním prostředí. Pozornost by měla být zaměřena na studium procesů, které ovlivňují vyplavování těchto látek do povrchových vod, formy jejich výskytu a rychlost biodegradace v půdním a vodním prostředí. Nedílnou součástí práce je prezentace modelového příkladu dosavadního výzkumu této problematiky v ČR.

### **Použité pracovní metody, zájmové území, datové zdroje:**

Metody:

- rešerše odborné zahraniční i české literatury zaměřené na dané téma
- analýza stávajících metodických postupů a studií
- výběr a prezentace modelového příkladu dosavadního výzkumu této problematiky v ČR

### **Datové zdroje:**

- zahraniční a domácí odborné články, výzkumné zprávy (Podniky Povodí, s.p., VÚMOP, VÚV T.G.M.)
- odborné konzultace: VÚV T.G.M. Praha, podnik Povodí Vltavy, s.p.

Datum zadání: 22.11.2017

Jméno studenta: Anna Šabršulová

Jméno vedoucího práce: RNDr. Milada Matoušková, Ph.D.

Jména konzultanta práce: RNDr. Martin Černý, Ph.D.

**Prohlášení:**

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze: 14. 8. 2018

Podpis:

**Poděkování:** Ráda bych poděkovala RNDr. Milada Matoušková, Ph.D. a RNDr. Martinu Černému, Ph.D. za cenné rady, věcné připomínky a vstřícnost při konzultacích a vypracování bakalářské práce.

**Abstrakt:**

V České republice tři nejčastěji používané skupiny herbicidů (chloracetanilidy, triaziny a glyphosát) se řadí mezi látky, které jsou v povrchových vodách nalézány v největších koncentracích. Na základě jejich chemických vlastností tyto látky po aplikaci na zemědělská pole různě interagují s půdou a vodou a jsou dále vystavovány mnoha přírodním faktorům rovněž ovlivňující toto vzájemné působení. Adsorpční koeficient, rozpustnost ve vodním prostředí, srážky či drift různorodě působí na kinetiku těchto herbicidů a z nich vznikajících metabolitů. V rámci pohybů v půdě jsou mateřské látky zmíněných herbicidů aktivně biodegradovány pomocí mikroorganismů, které patří mezi nejúčinnější rozkladače v přírodě. Biodegradace je v půdním i vodním prostředí urychlována či zpomalována teplotou, vlhkostí, množstvím mikrobiálních společenstev a spoustou dalších environmentálních faktorů. Ačkoliv je mikrobiální degradace v půdním i vodním ekosystému efektivní, vznikají při ní metabolity, jejichž perzistence v prostředí je oproti mateřským látkám značně vyšší. Metabolity se do povrchových vod dostávají smyvem či vyplavováním z půd a mohou zde přetrvávat až desítky let v závislosti na chemických vlastnostech látky a přírodních podmínkách.

**Klíčová slova:** povrchová voda, herbicidy, metabolity herbicidů, srážko-odtokový režim, biodegradace, vodní toky, vodárenské nádrže

**Abstract:**

The three most commonly used herbicides in the Czech Republic (chloracetanilides, triazines and glyphosate) are also the herbicidal compounds found in the highest concentration in surface water. After agricultural application, they interact with soil and water due to their chemical properties and environmental factors affecting them. Adsorption coefficient, solubility in water environment, precipitation and drift have high impacts on the kinetics of these herbicides and degradates emerging from them. While moving through soil, parent compounds of mentioned herbicides are actively biodegraded by microorganisms, the most effective decomposers in nature. Biodegradation in soil and water environments is accelerated or slowed by temperature, moisture, quantity of microbial communities and many other environmental factors. Even if the microbial degradation is effective in a water or soil environment, there are many other new, arising compounds whose persistence in the environment is significantly higher than that of the parent compound. Degradates can end up in surface water by run off or wash out from agricultural fields and can remain there for decades depending on their chemical properties and natural conditions.

**Key words:** surface water, herbicides, herbicides degradation products, rainfall-runoff proces, biodegradation, water course, water supply reservoir

1. Úvod.....	1
2. Pesticidy .....	2
2.1. Monitoring a metody stanovování pesticidů .....	2
3. Herbicidy a jejich metabolity .....	3
3.1. Nejčastěji používané herbicidy v ČR .....	4
3.2. Metabolity herbicidů.....	9
3.3. Kinetika herbicidů po aplikaci na zemědělskou půdu .....	11
3.4. Dynamika vyplavování herbicidů v subpovodí Dehtáře .....	18
4. Biodegradace herbicidů a jejich metabolitů .....	20
4.1. Faktory ovlivňující biodegradaci .....	21
4.1.1. Efekt teploty .....	21
4.1.2. Efekt vlhkosti .....	23
4.1.3. Adaptace půdních mikroorganismů .....	24
4.1.4. Vliv dalších faktorů.....	27
4.2. Biodegradace ve vodním prostředí .....	28
5. Diskuze.....	31
6. Závěr.....	33
7. Zdroje .....	35

# 1. Úvod

Způsobů, jakými jsou pesticidní látky schopny kontaminovat půdu a povrchové vody je mnoho. Největší efekt na jejich pohyb má však prostředí (Geyikci 2011). Biotické a abiotické vlastnosti půdy, srážky, povětrnostní podmínky a spousta dalších faktorů ovlivňuje kinetiku těchto látek v přírodě (Edwards 1975).

Práce je zaměřena výhradně na herbicidy, jelikož právě herbicidní látky spolu se svými metabolity patří mezi nejčastěji nalézané polutanty ze skupiny pesticidů (ÚKZÚZ 2018). Konkrétně jsou porovnávány terbuthylazine, S-metolachlor, metazachlor a glyphosát řadící se v českých řekách k nejčastěji nalézaným herbicidům (Liška et al. 2014a), zároveň vytvářejících nebezpečné metabolity způsobující v tocích dlouhodobé problémy (Liška 2017, Dobiáš et al. 2017). Tyto herbicidy reagují s půdou a vodou každý odlišně. Odlišnosti jsou dány rozdílnou rozpustností látek, adsorpčním koeficientem, typem půd či hydrologickými podmínkami (Geyikci 2011, Milan et al. 2013). Různorodá kinetika v prostředí má poté za následek vyplavování z půd, rychlé smývání z polí či dlouhodobou perzistenci ve vodním prostředí (Chrétien et al. 2017).

Mikrobiální společenstva se v půdním i vodním prostředí starají o to, aby zbylo co nejméně z aplikovaného herbicidu a z něho vzniklého metabolitu (Long et al. 2014, Kerle et al. 1994). Biodegradace je velmi efektivní typ rozkladu, během kterého se mikroorganismy starají o řádnou eliminaci polutantů, je také ovlivňována mnoha faktory, které ji mohou urychlit či zpomalit (Ye et al. 2018, Huang et al. 2017). Biodegradční procesy odehrávající se v půdě mohou být odlišné od procesů probíhajících ve vodním prostředí (Baillie et al. 2015, Bottoni et al. 2013). Rozdílnosti lze vidět také mezi mateřskými látkami a jejich metabolity vznikajícími během degradace, kdy metabolity představují látky více perzistentní v půdním i vodním prostředí (Stipicevic et al. 2017, Kalkhoff et al. 2003).

Jelikož přítomnost herbicidů a jejich metabolitů patří k aktuálním vodohospodářským a environmentálním problémům je náplní práce zhodnotit současný stav v ČR, zaměřit se na analytické metody, detekce a monitoring těchto látek ve vodních ekosystémech, jelikož dosahují velmi dobrých výsledků.

Cílem bakalářské práce je rešerše odborné literatury zaměřené na studium chování a kinetiky vybraných herbicidů a jejich metabolitů ve vazbě na hydrologické procesy a způsoby jejich biodegradaci v půdním a vodním prostředí. Pozornost by měla být zaměřena na studium procesů, které ovlivňují vyplavování těchto látek do povrchových vod, formy jejich výskytu a rychlost biodegradace v půdním a vodním prostředí. Nedílnou součástí práce je prezentace modelového příkladu dosavadního výzkumu této problematiky v ČR.

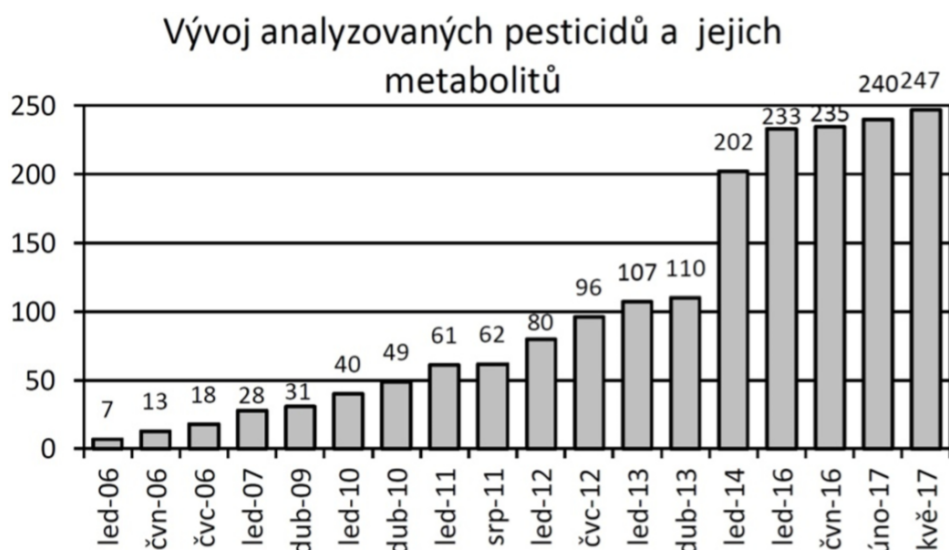


## 2. Pesticidy

Pesticidy jakožto ochranné prostředky slouží k likvidaci rostlinných a živočišných škůdců (Fučík et al. 2017). Pod slovem škůdce si můžeme představit druhy, kmeny či biotypy, a to jak rostlin a živočichů, tak také původců různých chorob (například druhů bakterií, hub nebo virů) (Zákon č.326/2004 Sb.), kteří jakýmkoliv způsobem narušují ekosystém.

### 2.1. Monitoring a metody stanovování pesticidů

V povodí Vltavy je v současné době sledováno přes 240 různých druhů pesticidů a jejich metabolitů (Liška 2017). Díky rostoucímu množství aplikovaných ochranných přípravků jsou české řeky zatíženy velkým znečištěním a jedním z důvodů dokazujícím toto znečištění jsou vyvíjející se technologie a zvyšující se počet přístrojů schopných detekce neznámých látek (Kule 2018). Na obr. 1 je znázorněn vývoj analyzovaných pesticidů mezi lety 2006 až 2017 v laboratořích Povodí Vltavy. Lze si všimnout velkého číselného rozdílu v množství látek, které povodí detekovalo v roce 2006 a v roce 2017. V roce 2007 to bylo necelých 30 látek a o deset let později v roce 2017 je již překračována hranice 240 detekovaných látek (Liška 2017). Tento vzestup se odráží také ve vyhlášce č. 252/2004 Sb., která stanovuje nejvyšší hodnoty pesticidních látek v pitné vodě. Pro samostatnou látku je horní hranice nastavena na  $0,100 \mu\text{g.l}^{-1}$  a pro součet více látek je hranice rovna  $0,500 \mu\text{g.l}^{-1}$  (Vyhláška č.252/2004 Sb.). Díky narůstajícímu počtu pesticidů ve vodách, které jsou laboratoře schopné rozpoznat je již limit pro sumu látek velmi těžké nepřekračovat. Dle vyhlášky 252/2004 Sb. je při překročení limitních hodnot nezbytné dělat další rozborů a nápravná opatření, jejichž účinnost se dále sleduje (Vyhláška č.252/2004Sb). Už se nejedná jen o 30 látek, které ve vodách způsobují problémy, ale je jich mnohem více, laboratoře se dále zaměřují jen na vybrané, které důkladněji monitorují (Kule 2017).



Obr. 1 Vývoj množství analyzovaných pesticidních látek mezi lety 2006-2017, Liška (2017)

### 3. Herbicidy a jejich metabolity

Herbicidy patří mezi druhy pesticidů, které se používají k ochraně rostlin před nežádoucími pleveli (Streibig 2003). Aplikují se na travníky, okrasné rostliny, ale především se používají v zemědělství, kde úspěšně zbavují hospodářské plodiny rostlinných škůdců.

Jsou děleny na triaziny, chloracetanilidy, deriváty kyseliny močové a širokospektrální herbicidy, mezi které patří např. glyphosát v dnešní době všestranně používaný (Streibig 2003).

Každý herbicid se skládá z různých účinných látek a na danou rostlinu působí jinak. Lze je rozlišit na základě doby, ve kterou jsou na rostliny aplikovány, dle účinku, který mají na vegetaci a v poslední řadě také podle způsobu destrukce nežádoucích rostlin (UC ANR 2016).

#### Doba aplikace:

- **preplanting:** herbicidy jsou aplikovány na půdy ještě předtím, než je na ně vysázena hospodářská plodina (Mikulka and Kneifelová 2004).
- **preemergentní:** herbicidy jsou aplikovány předtím, než se plevel objeví na povrchu půdy, jejich účinek může být zjevný až při samotném klíčení (UC ANR 2016).
- **postemergentní:** herbicidy jsou aplikovány, když jsou plevele zjevné na povrchu půdy, mohou tudíž kontrolovat růst plevelů až po jeho vyklíčení (Mikulka and Kneifelová 2004).

#### Dle účinku:

- **selektivní:** herbicidy jsou aplikovány, aby zničily jen určitý typ rostlinného plevelu a nepoškodily okolní kulturní rostliny (UC ANR 2016).
- **neselektivní:** daný druh je oproti selektivním charakteristický tím, že zabíjí skoro veškerou vegetaci. Používá se hlavně na rostliny vysázené v řádcích či na kompletní vyčištění půd od plevelů a jejich přípravu na novou výsadbu (UC ANR 2016). Mezi tyto herbicidy se řadí glyphosát, který v současnosti patří mezi nejpoužívanější herbicid v ČR (Fučík et al. 2017).

#### Způsob destrukce:

- **Inhibitory syntézy aminokyselin:** mezi tyto herbicidy lze opět zařadit glyphosát. Jejich funkce spočívá v zastavení syntézy potřebných esenciálních aminokyselin pro růst dané rostliny. Bez těchto aminokyselin nejsou rostliny schopny dalšího vývoje a hynou (Mikulka and Kneifelová 2004).
- **Inhibitory fotosyntézy:** do této skupiny patří triazinové herbicidy. Narušují transport elektronů ve fotosyntéze rostlin a tím je zabíjí (Mikulka and Kneifelová 2004). Tato inhibice může být zrádná, pokud se herbicidy dostanou do povrchových vod, kde narušují fotosyntézu i jiným necílovým organismům.

- ***Inhibitory buněčného dělení:*** zabraňují dalšímu buněčnému dělení, a to především u klíčících rostlin. Je zde možné zařadit chloracetanilidové herbicidy (Mikulka and Kneifelová 2004).

Při dlouhodobém užívání stejných ochranných látek na zemědělských polích hrozí kulturním rostlinám, že si plevelé vůči herbicidům vytvoří rezistenci. Herbicidní látky jsou vysoce účinné a většina nežádoucích rostlin je velmi citlivá a podléhá jejich působení, bohužel díky opakované aplikaci se rostliny postupem času geneticky přizpůsobí a vytvoří si nové obranné mechanismy, které práci herbicidních látek výrazně ztíží (Zacharia 2011). Typickým příkladem je neselektivní herbicid glyphosát, používaný ve velkém množství (Liška 2017). Plevelé si vůči němu umí vytvořit rezistenci, a to díky snížené adsorpci herbicidu či jeho zhoršeným pohybem v rostlině (Adu-Yeboah 2013). Častějším obměňováním hospodářských plodin by herbicidy mohly být více účinnější a snížily by se tak úniky do povrchových vod.

### 3.1. Nejčastěji používané herbicidy v ČR

Kapitola zahrnuje herbicidy, které jsou nejčastěji používané v českém zemědělství a zároveň které se nejčastěji vyskytují v našich povrchových vodách. V ČR jsou sledovány stovky herbicidů a jejich metabolitů, ale jejich naměřené koncentrace v tocích se liší (ÚKZÚZ 2018), vědci se proto zaměřují spíše na ty rizikovější, které detailněji monitorují (Kule 2018). Uvedené herbicidní látky jsou v dnešní době nejčastěji nalézané v našich vodách a jejich spotřeba se také řadí k té nejvyšší (Liška 2017).

#### Triaziny

Triazinové herbicidy jsou ve velkém využívány při preemergentní aplikaci, ale výjimku netvoří ani herbicidy aplikované ranně postemergentně. Kontrolují široké spektrum trav, a to i ochotně v kombinaci s jinou skupinou herbicidů (Lebron et al. 2008). Jsou vysoce stabilní ve vodním prostředí a jejich metabolity můžeme v prostředí nacházet ještě mnoho let po jejich aplikaci (Liška 2017).

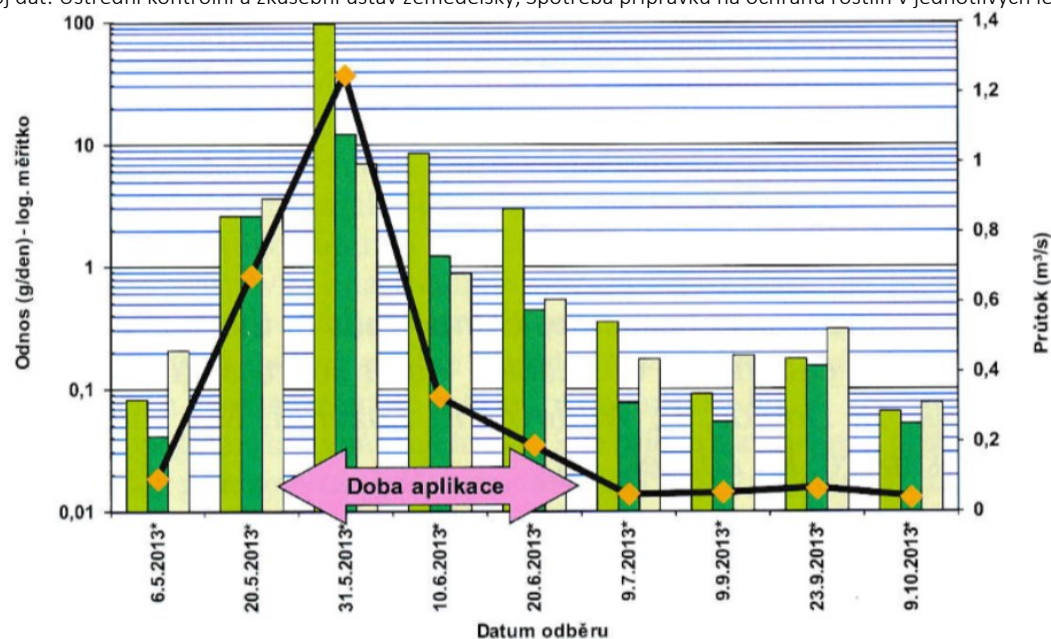
**Terbuthylazin:** řadí se do skupiny chlortriazinů (Lebron et al. 2008) a v současné době patří v ČR mezi nejproblémovější ze skupiny triazinových herbicidů. Používá se namísto atrazinu, který zaujímal ještě před několika lety první místo ve spotřebě mezi triaziny a jehož užívání bylo zakázáno 1. srpna 2005 na základě rozhodnutí Evropské komise 2004/248/EC. K zákazu došlo díky nálezu velkých koncentrací v podzemních vodách (Lebron et al. 2008). V jiných zemích je terbuthylazin používán k likvidaci nežádoucích řas, bakterií a hub ve vodních systémech (US EPA 1995), naopak u nás je nejvíce efektivní při kontrole růstu kukuřice (Fučík et al. 2017). Bohužel díky přílišné kontaminaci před několika lety došlo k omezení v ochranných pásmech vodních zdrojů a jako náhrada se místo něho používají herbicidy isoxaflutol,

cyprosulfamide, thienkarbazon (Liška 2017). Tohoto skoku si lze všimnout i v tab. 1 znázorňující spotřebu vybraných herbicidů za uplynulá léta. Terbutylazin patří mezi herbicidy schopné vysoké sorpce k organickému materiálu obsaženého v půdách. Tato sorpční schopnost způsobuje sníženou přístupnost místní biotě, která je schopná biodegradace (Tejada et al. 2013). Mezi houby schopné biodegradovat terbutylazine patří *Aspergillus oryzae* či *Fusarium oxysporum*. Tyto houby jsou sice schopné mikrobiální degradace, ale díky vysoké adsorpci herbicidu je degradace pomalá a méně efektivní (Pinto et al. 2012). Důvodem znečištění řek terbutylazinem je jeho velká stabilita, jeho tendence setrvávat ve vodním prostředí a vysoká neochota k jakékoliv degradaci (US EPA 1995). Z grafu na obr. 2 lze pozorovat výskyt rodičovské látky a metabolitů terbutylazinu v povrchové vodě po aplikaci na zemědělská pole v závislosti na průtoku vody. Pokus by prováděn na řece Třebýcinka.

Tab. 1 Přehled spotřeby nejčastěji detekovaných účinných látek v povrchových vodách a jejich oblast používání za období 2011-2016 v ČR

Látka	Oblast použití	Spotřeba v tunách					
		2011	2012	2013	2014	2015	2016
Glyphosát	Všestranné	962	1 081	935	858	697	772
Chloridazon	Řepa	44	40	43	37	32	26
Metazachlor	Olejniny	196	186	170	152	152	165
Pethoxamid	Kukuřice, Olejniny	48	66	115	133	137	147
S-Metolachlor	Kukuřice	94	76	68	59	55	51
Terbutylazin	Kukuřice	126	111	113	113	116	99
Atrazin	Kukuřice	-	-	-	-	-	-
Acetochlor	Kukuřice	208	173	101	-	-	-
Alachlor	Řepka	-	-	-	-	-	-

Zdroj dat: Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský, Spotřeba přípravku na ochranu rostlin v jednotlivých letech



◆ Terbutylazin ◆ Terbutylazin-desethyl ◇ Terbutylazin-2-hydroxy - ◆ -průtok  
Obr. 2 Terbutylazin a metabolity, Závislost látkového odnosu na průtoku vody, Liška et al. (2015)

## Chloracetanilidy

Chloracetanilidy jako podskupina acetamidů (Heydens 2010) se používají převážně na jednoleté a širokolisté trávy. Aplikují se ještě před samotným vzejitím rostliny, tedy preemergentně. Rychlost degradace v půdě je o něco větší než u triazinů, narazit na ještě netransformované mateřské látky v povrchových vodách je velmi těžké, naopak je typické nacházet vysoké procento jejich metabolických produktů, a to v průběhu celého roku (Stamper and Tuovinen 1998). Jejich metabolity jsou ve vodě více rozpustnější a snadněji pronikají do hlubších vrstev půd, ze kterých mají tendenci být vyplavovány (Thurman 1996). K nejběžnějším způsobům zastavení růstu rostlin patří inhibice biosyntézy mastných kyselin, lipidů či proteinů (Heydens 2010).

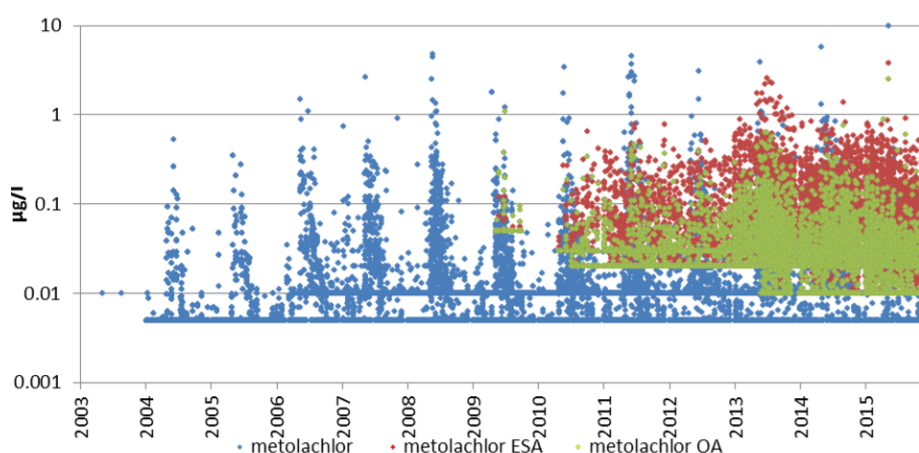
Mezi nejčastěji nalézané herbicidy z této skupiny patří metazachlor, S-metolachlor, acetochlor, alachlor. U některých herbicidů z této skupiny již došlo k zákazu používání, ale je zde o nich zmínka právě proto, že jejich rezidua stále nacházíme v našich tocích. Konkrétně se jedná o alachlor (zákaz r. 2008), acetochlor (zákaz r.2014) (Kodeš 2017).

**Metazachlor:** řadí se mezi chloracetanilidy spadá mezi selektivní herbicidy inhibující růst jednoděložných a dvouděložných plevelů (Mohr et al. 2007). V České republice se ve velkém používá na ochranu řepky olejky, která je u nás velkoobjemově pěstována. V tabulce č.1 si lze všimnout, že je metazachlor používán opravdu ve velké míře. V roce 2016 bylo spotřebováno 165 tun, a to vše jen na ochranu řepky (ÚKZÚZ 2018). Metazachlor je jako preemergentní herbicid schopný snadno kontaminovat povrchovou vodu. Dochází k tomu nejčastěji díky spray-driftu nebo přívalovým srážkám (Mohr et al. 2007). Ve vodě se pak vyskytují jeho metabolizované formy OA a ESA (Liška and Fučík 2012).

Velké škody je schopen způsobit u vodních makrofyt patřících mezi primární producenty tvořících důležitou složku potravního řetězce (Giddings et al. 2012). V metazachlorem kontaminovaných vodách dochází k úbytku všech druhů makrofyt a vodní ekosystém tím bývá ihned narušován (Mohr et al. 2007). Vychýlené pH vody, nedostatek živin či úbytek biofilmu, na který se mají mikroorganismy možnost přichytit pak zamezuje další biodegradaci těchto škodlivých látek ve vodních tocích (Newbold 1975).

**S-metolachlor:** tento herbicid ze skupiny chloracetanilidů obsahuje dva izomery R-metolachlor a S-metolachlor. Tyto dvě stejné, akorát jinak poskládané látky, měnily v metolachloru po několik let své poměrové zastoupení. V dnešní době obsahuje herbicid převážně S izomer, který je mnohem účinnější než jeho R forma. Je to také důvod proč metolachlor převzal název od svého S izomeru (Begin and Nordmark 2012). Patří mezi selektivní, preemergentní herbicidy, které v České republice chrání převážně kukuřičná pole před jednoletými i víceletými travami (Heydens 2010). Stejně jako metazachlor i S-metolachlor inhibuje v

roślinach syntézu esenciálních proteinů, a tím zastavuje jejich růst (Lowry et al. 2013). Jeho schopnost pohybovat se v půdě a neschopnost půdních částic ho adsorbovat je vysoká, proto snadno proniká do podzemních vod, které kontaminuje. Jelikož nemají mikroorganismy ve spodních vrstvách půdy zcela vhodné podmínky pro rozklad, je v téhle hloubce jeho biodegradční proces velice pomalý (EXTOXNET 1993). I přestože je degradace zdoluhavá, louhuje se S-metolachlor aktivně ve všech vrstvách půdy za vzniku OA a ESA metabolitů, které jsou poté vyplavovány do povrchových vod, ve kterých následně dlouhou dobu přetrvávají (Kodeš 2017). Mezi mikroorganismy rozkládající S-metolachlor se řadí bakterie *Pseudomonas alcaligenes* či bakterie *Klebsiella pneumoniae pneumoniae* (Martins et al. 2007). Na obr. 3 lze pozorovat vyplavování mateřské látky a jejich metabolitů do povrchových vod.



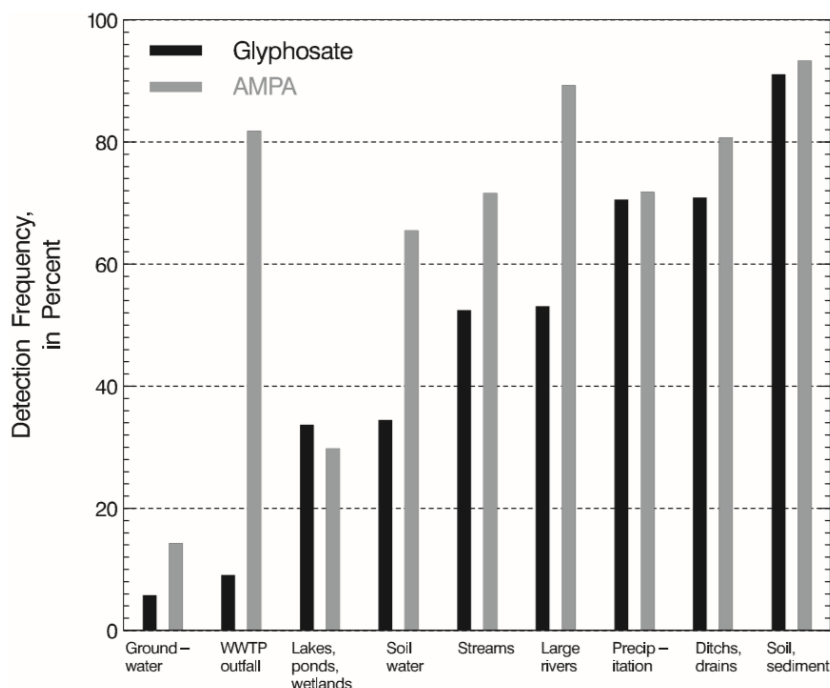
Obr. 3 Metolachlor a jeho ESA a OA metabolity v povrchové vodě během let 2003-2015, Kodeš (2017)

## Glyphosát

Přehled spotřeby vybraných účinných látek v tabulce č.1 potvrzuje, že je tento herbicid používán opravdu ve velkém množství. V roce 2016 bylo zemědělci použito přes 772 tun tohoto širokospektrálního herbicidu. Byl aplikován na všechny hospodářské plodiny vyjma chmele (ÚKZÚZ 2018). Ačkoliv měla jeho spotřeba již jistou tendenci klesat, v posledním roce opět stoupla o necelých 100 tun. Glyphosát je neselektivní herbicid, což je také důvod jeho velké spotřeby (Pérez et al. 2011). Aplikuje se postemergentně přímo na rostliny, které ho přijímají svými listy (NPIC 2015). Je používán v zemědělství, zahradnictví, lesnictví, ale také plnohodnotně využíván na úpravu chodníků, parkovišť, parků a dalších městských částí. V České republice se řadí mezi nejčastěji užívané herbicidy (Liška 2017).

Na rozdíl od výše popsaných herbicidů je glyphosát velmi dobře rozpustný ve vodě a ochotně se umí vázat na půdní částice (Chrétien et al. 2017), možnost kontaminace podzemních vod je tak díky této sorpci významně omezena. Naopak kontaminace povrchové vody je celkem běžná, a to jak samotnou mateřskou látkou, tak jejím metabolitem. Dochází k ní především díky srážkám odnášejících rozpuštěné látky z polí do vodních toků nebo díky erozi, při které jsou

kontaminované půdní částice deštěm strhávány ze zemědělských ploch přímo do řek (US EPA 1993). U některých bakterií z rodu *Ochrobactrum* byla prokázána schopnost rychlé biodegradace glyphosátu. Bakterie jsou schopny rozložit glyphosát i během několika dní (Hadi et al. 2013.) Z grafu na obr. 4 lze pozorovat, jak je glyphosát a jeho metabolit AMPA schopný kontaminovat nejrozličnější vodní systémy či sedimenty, ve kterých následně přetrvává.



Obr. 4 Výskyt glyphosátu a jeho metabolitu AMPA v přírodě, Battaglin et al. (2014)

## Nalézané látky

Dle údajů z ÚKZÚZ je níže vypracován přehled spotřeby nejčastěji nalézaných účinných látek v našich povrchových vodách, zároveň doplněný o jejich oblasti používání za rok 2011 až 2016, viz. Tab 1.

Z tabulky je názorně vidět, že nejužívanějšími pesticidy jsou opravdu herbicidy. Spotřeba dlouho používaných chloracetanilidů jako je S-metolachlor či metazachlor má ve směs sestupnou tendenci. Toto klesání je pravděpodobně způsobeno neustálým vyvíjením nových látek, kterými se vědci snaží nahradit ty již existující škodlivé. Tato náhrada lze vidět na spotřebě pethoxamidu, který má naopak vzestupnou tendenci. Pethoxamid se na trhu vyskytuje jen chvíli a zatím spolehlivě nahrazuje funkci acetochloru při ochraně kukuřice (Liška 2017). Již zakázané látky jako je atrazin, acetochlor a alachlor jsou zde uvedeny proto, že jsou jejich metabolity stále nacházeny v našich řekách (Kodeš 2017). Atrazin již netvoří skoro žádné problémy, ale zbylé dva chloracetanilidy, přesněji jejich metabolity se neustále objevují při analýzách povrchových vod, v případě alachloru to bude již 10 let co jsou jeho rezidua nalézána v našich vodách (Kule 2018).

Jak už bylo zmíněno výše, glyphosát patří mezi širokospektrální herbicidy, proto je jeho spotřeba mnohonásobně vyšší než spotřeba ostatních herbicidů. Naopak chloridazon jako derivát pyridazonu (Fučík et al. 2017), používající se k ochraně cukrové řepy nedosahuje v žádných letech příliš vysokých čísel a stejně je zařazen na seznamu nejčastěji detekovaných herbicidních látek (Liška 2017). Ne vždy je vysoká četnost nálezu ve vodních tocích závislá na množství spotřebované látky, musíme brát v úvahu i další faktory jako je půda, na kterou se herbicid aplikuje nebo vlastnosti plodiny, kterou daná účinná látka chrání.

### 3.2. Metabolity herbicidů

S každou novou látkou vyskytující se na trhu roste i množství metabolických produktů, které látky vytvoří při svém rozkladu. Metabolity tak v dnešní době vytváří obrovský problém zatěžující životní prostředí, převážně vodní ekosystém (Kolpin et al. 1995).

Při aplikaci ochranných látek na půdu či samotnou rostlinu se v nich nachází tzv. rodičovské (mateřské) látky. Jsou to účinné látky s tendencí se velmi rychle přeměňovat vlivem okolního prostředí. Ať už se mateřské látky nachází v půdě nebo v řekách, kam byly odneseny přívalovými srážkami těsně po aplikaci, dochází u nich k transformaci. Během transformačního procesu jsou rodičovské látky rozkládány za vzniku méně či více stálých meziproductů nazývaných metabolity. Některé metabolity jsou více toxičtější než jejich mateřské látky a jiné naopak nemusí způsobovat větší škody. Jisté meziproducty jsou odolnější vůči dalšímu rozkladu a ve vodách přetrvávají léta, zatímco jiné zmizí hned (Nowell et al. 1999). Vzhledem k těmto odlišnostem stanovilo Ministerstvo zdravotnictví tzv. seznam nerelevantních metabolitů, mezi které se například řadí chloridazon-desphenyl a chloridazon-desphenyl-methyl, (MZ ČR 2015) které jsou v našich řekách nejen často nacházené, ale také je velký problém s jejich detekcí, jelikož jsou to látky vysoce polární, a tudíž ve vodě dobře rozpustné (Kule 2018). Tyto dva metabolity vzniklé ztrátou fenylové skupiny a s poločasem rozpadu vyšším, než je rozpad jejich mateřské látky se v přírodě řadí mezi velmi stabilní (Fučík et al. 2017).

K dalším nerelevantním metabolitům patří metolachlor OA a ESA, metazachlor OA a ESA, alachlor OA a ESA (MZ ČR 2015). Zkratky OA a ESA značí kyselé deriváty vznikající při transformaci rodičovské látky, konkrétně se jedná o oxanillic acid a ethan sulfonic acid. Chlóracetanilidový metabolit ESA je o něco problémovější než jeho OA partner, ve vodě je velmi dobře rozpustný a v prostředí setrvává celkem šestkrát déle než samotný S-metolachlor (Kupfersberger et al. 2018). Nejčastěji se nachází jako rozpuštěný v řekách bez tendence se usazovat v sedimentech a díky své vysoké polaritě je opět mnohem těžší ho detekovat (Kule 2018). Obecně jsou metabolity ESA a OA v povrchových vodách nacházené daleko četněji než jiné metabolity. Například terbuthylazinový meziproduct terbuthylazin-2-hydroxy či desethyl-terbuthylazin, které se řadí mezi triaziny se v českých vodách vyskytují ve velké míře (Kule 2018),

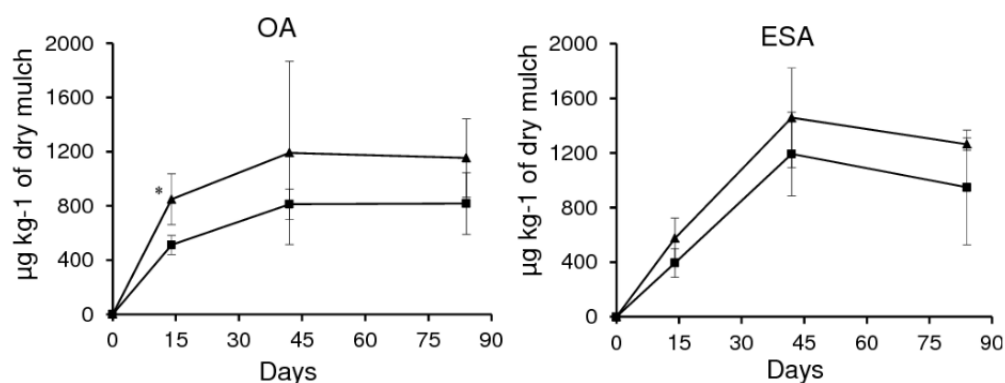


ale tak samo tam lze nalézt samotnou rodičovskou látku (Stipicevic et al. 2015). Chloracetanilidy nejsou tak náchylné k povrchovému vymývání z půd jako triaziny, jsou vysoce mobilní a v půdě dochází k jejich rychlému rozšiřování a až pak k následné transformaci. Do povrchových vod se pak vyplavují už jen polárnější metabolity schopné dlouhého přetrvávání (Kalkhoff et al. 2003). U triazinů však k povrchovému vymývání dochází mnohem častěji, tyto herbicidy již nejsou tak mobilní, a proto je v povrchových vodách možnost nalézt ve velkém množství i rodičovské látky (Milan et al. 2013).

Následující látka již není zařazena na seznam nerelevantních metabolitů MZČR, ale je třeba ji uvést, jelikož představuje výsledek metabolizace víceúčelového glyphosátu. Širokospektrální metabolit aminomethylphosphonic acid (AMPA) vzniká jako meziprodukt transformace glyphosátu, a to v půdě, vodě, ale také v rostlinách. Je vysoce polární a v rámci své finální degradace je přeměňován na oxid uhličitý a amoniak (Fučík et al. 2017).

V dnešní době dokáže být povrchová voda výskytem metabolitů významně znehodnocena. Období, ve kterém ji mají metabolity šanci kontaminovat v největším množství jsou shodná s obdobím přívalových srážek a také s obdobím aplikace herbicidů (Milan et al. 2013). Ve Švýcarsku byl v létě v roce 2011 zpozorován nárůst metabolitu AMPA v povrchové vodě během 3 srážko-odtokových epizod, které se během toho léta udály (Daouk et al. 2013).

Nemusí se však vždy jednat jen o silné přívalové deště, které smyjí čerstvě aplikované herbicidy z polí do přilehlých řek. Testován byl také S-metolachlor a jeho chování při pravidelných slabých dešťových srážkách, které rovnoměrně navlhčí půdu. Déšť byl aplikován 2krát týdně a času pro evaporaci tudíž moc nezbylo. Díky dostatečně vlhké půdě se v horních vrstvách půdy formují metabolity ESA a OA, které mohou dále pronikat do dalších vrstev půdy a podpovrchovým odtokem kontaminovat povrchové vody. Na obr. 5 je znázorněn výskyt metabolitů S-metolachloru v mulči a rozdíl mezi srážkovými epizodami s pravidelnou a nepravidelnou frekvencí, lišící se také v síle deště (Aslam et al. 2015).



▲ Slabý dešť s pravidelnou frekvencí (6 mm.hr<sup>-1</sup> po dobu 20 minut)

■ Silný nepravidelný dešť (20 mm.hr<sup>-1</sup> po dobu 24 minut)

Obr. 5 Výskyt metabolitů S-metolachloru v mulči za různých dešťových podmínek během 90 dní, Aslam et al. (2015)

V přírodě probíhá transformace herbicidních látek neustále. Vznikající metabolity jsou díky větší polaritě schopny kontaminovat povrchové vody, ve kterých je odbourávání pomalejší a ve kterých jsou schopny vydržet po velmi dlouhou dobu (Liška et al. 2014a, Liška and Fučík 2012).

### 3.3. Kinetika herbicidů po aplikaci na zemědělskou půdu

Znečištění vod může pocházet z bodových a plošných zdrojů. Bodový zdroj kontaminace ve většině případů vychází ze špatné manipulace s přípravkem při přepravě a z nesprávného zacházení během samotné aplikace. K únikům může docházet v průběhu čištění přístrojů používaných k aplikaci herbicidů nebo při přepravování a skladování, během nichž se herbicidy uchovávají ve velkoobjemových balících náchylných k poškození (Lundbergh et al. 1995). Vyjma neočekávaných havárií velkých rozměrů nejsou bodové zdroje brány za hlavní zdroj kontaminace povrchových a podpovrchových vod (Devlin et al. 2008).

Kontaminace způsobena plošnými zdroji je o něco významnější, jedná se o znečištění způsobené dešťovými srážkami či táním sněhu, kdy se voda pohybuje po povrchu půdy či v jejích pórech, kde s sebou nabírá herbicidní polutanty (Dressing et al. 2016). Přívalové srážky smývajících herbicidy a jejich metabolity ze zemědělských ploch, prosakování do spodních vrstev půdy s následnou kontaminací podzemních vod či odpařování herbicidních látek do atmosféry, to vše patří mezi plošné zdroje kontaminace vod herbicidy a jejich metabolity (Devlin et al. 2008). Znečištění takového typu způsobuje velké škody, jelikož jsou herbicidy aplikovány velkoplošně, pravidelně po dobu až několika let (Dressing et al. 2016).

Jakmile jsou jednou herbicidy aplikovány, a to buď na zemědělskou půdu nebo na samotné rostliny, jejich koloběh v přírodě je započat. Na obr. 7 lze vidět všechny možné cesty, jakými mohou herbicidy a jejich metabolity v přírodě kontaminovat povrchovou vodu.

Celý koloběh spočívá v cirkulaci herbicidních látek za pomoci vody nebo vzduchu. Pohybují se různou rychlostí na základě strmosti svahů, typu půd a vlastností samotných účinných látek a jejich metabolitů. Mobilitu dále kontrolují klimatické poměry, které udávají sílu větru, rychlost odpařování a množství spadlých srážek (Winter 2001). Všechny tyto vlastnosti poté ve výsledku určují osud aplikovaných herbicidů a vzniklých metabolitů, které využívají transportu a kontaminují povrchovou vodu, ve které probíhá další, zcela odlišný koloběh.

#### ***Rozpustnost:***

Rozpustnost herbicidů udává, jak moc se daná látka umí ve vodě disociovat na ionty, navázat na molekuly vody a poté se dále šířit půdou. Čím je látka více rozpustnější, tím je také více polárnější a půdní částice jí mají menší šanci adsorbovat. Je schopna protéct velkým množstvím pórů a trhlin, a protože se není schopna navázat, riziko kontaminace podzemních i

povrchových vod stoupá (Edwards 1975). Zároveň jsou tyto látky v prvních dnech po aplikaci náchylné k povrchovému vymývání z půd, při kterém jsou splachovány z polí rychlými přívalovými srážkami rovnou do přilehlých řek (Geyikci 2011). Oproti tomu málo rozpustné látky, které nejsou tak polární se mají větší tendenci poutat na organický materiál a nebýt v půdě tak mobilní (Jinde 1994). Rozpustnost se udává v jednotkách *ppm* (parts per million), vyjadřující počet částic herbicidu rozpuštěných v jednom miliónu částic vody. Herbicidy s rozpustností menší než 1 ppm mají tendenci setrvat na povrchu půdy a nepronikat hluboko do ní, naopak herbicidy s rozpustností dosahující 30 ppm představují skupinu schopnější větší mobility v půdě (Gavrilescu 2005). Glyphosát dosahuje rozpustnosti až 15 000 ppm po něm S-metolachlor 488 ppm (Shanner 2014) a na terbuthylazinu lze vidět, že má opravdu velkou tendenci setrávat na povrchu půdy s rozpustností 7 ppm při 25 °C (Taya et al. 2006).

### **Adsorpce:**

S rozpustností spojená adsorpce určuje, jak moc budou herbicid a jeho metabolity odtékat z půdy a jak moc budou půdou zadržovány. Její příčinou je reakce mezi účinnou látkou a půdními částicemi (Gavrilescu 2005). Rozdělovací koeficient *K<sub>d</sub>* udává, kolik látky se nachází v pevné fázi a kolik se jí naopak nachází ve vodní fázi. Čím menší hodnota koeficientu *K<sub>d</sub>*, tím více herbicidní látky je schopno prosáknout do nižších vrstev půdy (Geyikci 2011).

Jiný půdní adsorpční koeficient *K<sub>oc</sub>* udává míru afinity herbicidu vůči organickému materiálu. Čím větší bude hodnota *K<sub>oc</sub>*, tím snáze herbicid přilne k organické složce půdy a tím bude hůř docházet k prosakování do spodních vrstev, herbicidní látka a její metabolity tak zůstanou pevně přichyceny více na povrchu a nehnou se z místa (Devlin et al. 2008). Rizikem vysoké hodnoty *K<sub>oc</sub>* bývají prudké přívalové srážky, při kterých může docházet k půdní erozi, voda bývá společně s půdními částicemi odnášena do povrchových vod, kde dochází ke kontaminaci. Vzhledem k tomu, že každá půda obsahuje rozdílné množství organického uhlíku, bude se míra adsorpce herbicidu u každé z nich lišit (Gavrilescu 2005), obecně však množství organického uhlíku klesá s hloubkou půdy (Novak et al. 2003).

Opakem jsou herbicidy s nízkou hodnotou *K<sub>oc</sub>*, která značí, že herbicidní látka nemá velký zájem o vazbu k organickému materiálu (Devlin et al. 2008). Takové herbicidy snadno prosakují do spodních vrstev půdy nebo jsou smývány do povrchových vod během srážkových epizod (Gavrilescu 2005).

Každá půda má jiný obsah organického uhlíku (OC), a tudíž také hodnoty *K<sub>d</sub>* a *K* se budou u měřeného herbicidu lišit. V tab. 2 lze vidět množství OC u 9 typů půd a také hodnoty pH těchto vzorků. S rostoucím množstvím OC se také zvyšuje koeficient *K<sub>d</sub>* u měřeného terbuthylazinu, což způsobuje jeho menší prosakování do spodních vrstev půd. Naopak s klesající hodnotou OC se snižuje rozdělovací koeficient *K<sub>d</sub>*, udávající schopnost látky kontaminovat další vrstvy půdy a terbuthylazine tak snadněji proniká půdou. Hodnoty adsorpčního koeficientu *K<sub>oc</sub>*

již však zcela nekorespondují se zvyšujícím se či snižujícím se obsahem OC. Důležitou roli zde totiž hraje také pH (Watt et al. 2010). Adsorpční koeficient je ovlivňován pH půdy, a zvláště je tomu tak u s-triazinů jako slabých zásad. Při pohledu na tab. 2 lze pozorovat, že se zvyšujícím se pH půdy (alofanická půda) se snižuje adsorpce herbicidu k organickému materiálu, a naopak se snižujícím se pH u podzolové půdy se hodnota Koc zase navyšuje (Gao et al. 1997).

Tab. 2

Obsah organického uhlíku, hodnoty pH, rozdělovací koeficient  $K_d$  a adsorpční koeficient  $K_{oc}$  v 9 vzorcích půd, měřený herbicid Terbutylazine, Watt et al. (2010)

Soil order	No.	OC (%)	pH	$K_d$ (L·kg <sup>-1</sup> )	$K_{oc}$ (L·kg <sup>-1</sup> )
Allophanic	5	10.3 (4.73)b	5.3 (0.28)	39.3 (26.95)b	274 (61.5)
Brown	12	5.2 (0.44)b	5.1 (0.13)	16.9 (1.84)b	322 (14.7)
Pallic	3	3.7 (0.63)b	5.1 (0.35)	10.4 (0.96)b	296 (62.8)
Podzol	4	7.6 (3.47)b	4.7 (0.47)	50.2 (31.96)b	576 (134.3)
Pumice	3	5.9 (0.69)b	5.3 (0.11)	15.9 (2.95)b	268 (22.4)
Raw	1	1.0	5.7	5.1	499
Recent	3	1.6 (0.42)a	5.8 (0.24)	5.4 (0.76)a	352 (62.9)
Ultic	3	3.8 (0.42)b	4.9 (0.32)	14.6 (2.29)b	406 (98.0)
Grand mean		5.6	5.2	21.9	354

Soil order = typy půd; No. = počet vzorkovaných míst; OC = množství organického uhlíku v procentech; pH = hodnota pH;  $K_d$  = hodnota rozdělovacího koeficientu;  $K_{oc}$  = hodnota adsorpčního koeficientu

Z pohledu biodostupnosti jsou herbicidy a jejich metabolity s vysokou adsorpcí špatným kandidátem pro mikrobiální transformaci, mikroorganismy k nim nemají přístup a nejsou je schopny aktivně degradovat. Látky se v půdě hromadí a dochází k jejich akumulaci, po nějakém čase nastává desorpce, zejména vzniklé metabolity se postupně uvolní a vymyjí z půdy pryč. (Geyikci 2011).

### ***Volatilizace:***

Ať se herbicidy stále nachází v půdě či se již vyplavily do povrchových vod dochází u nich k odpařování (Gish et al 2008). Výparem se z půdy, řek a rostlin dostane do ovzduší velké množství aplikovaných herbicidů a jejich metabolitů, které se pohybují atmosférou na dlouhé vzdálenosti. Spolu se srážkami jsou schopny dostat se zpět na povrch země, a to na zcela jiné území, než ze kterého se vypařily (Majewski and Capel 1996).

Volatilizace je proces, během kterého se do ovzduší odpařují herbicidy a jejich metabolity v pevném či kapalném skupenství a přeměňují se na plyn. Odpařování může probíhat z půdy či z rostlin, na kterých látky ulpívají. Každý herbicid a jeho metabolit je jinak náchylný k volatilizaci, ale obecně k ní přispívá větší teplota vzduchu, silnější vítr a vlhkost vzduchu (Devlin et al. 2008). Při nízké vlhkosti vzduchu se herbicidy akumulují na povrchu půdy a při

náhlé pozitivní změně hodnot této vlhkosti se jsou schopny ve velkém množství vypařit (Edwards 1975). Jak se jednou látky vypaří, nastává ve vzduchu jejich fotodegradace doprovázená chemickou dekompozicí (Nowell et al. 1999). Mohou také vznikat další metabolity. Po jistém čase dochází k přemístění látek na povrch země ve formě dešťových či sněhových srážek. Toto přemístění hraje významnou roli v transportu herbicidních látek v krajině, jelikož vzdálenosti, které látky překonávají mohou dosahovat až stakilometrových cifer.

Jedním z dalších faktorů rozhodujícím o tom jestli bude herbicid volatilizovat méně či více je vlhkost půdy. Příkladem byl metolachlor, u kterého se testovala schopnost volatilizace z půd s velkým povrchovým obsahem vody, ve kterých měl metolachlor tendenci volatilizovat v daleko větší míře, než z půdy, která měla obsah vody nízký. Teplota půdy také ovlivňovala volatilizaci metolachloru. V roce 2004, který se řadil k těm nejvlhčím byla při vyšší teplotě půdy volatilizace metolachloru podpořena, naopak v roce 2006, který se řadil k nejsuchším z měřených let metolachlor neměl při vysokých teplotách tendenci volatilizovat. Tento jev byl způsobený vysoušením povrchu půdy při vysokých teplotách (Gish et al. 2008).

### ***Drift:***

Jiným způsobem, kterým jsou herbicidy a jejich metabolity přenášeny atmosférou je spray-drift. K únikům do ovzduší dochází během aplikace ochranných látek sprejem a také při silném větru, kdy jsou čerstvě aplikované látky odneseny z povrchu půdy či rostlin do zcela jiných částí prostředí (Zacharia 2011). Herbicidy mohou být přenášeny jak v pevném, tak kapalném skupenství na velmi dlouhé vzdálenosti (Geyikci 2011), zemědělci by proto měli sledovat počasí a vyhnout se aplikaci v těchto podmínkách. Existuje několik faktorů, které mohou spray-drift ovlivnit. Kapky s malým průměrem vycházející z postřikovačů jsou velmi lehké, ihned ztrácejí rychlost a obtížně sedimentují, jsou proto oproti kapkám s velkým průměrem velmi náchylné k driftu. Kapky s velkým průměrem jsou těžké a díky gravitaci rychle klesají na cílové rostliny, tudíž nesetrvávají v ovzduší tak dlouhou dobu. Velká rychlost větru či rychlost postřiku také pozitivně ovlivňuje tento drift, herbicidy se jsou schopny dostat za kratší dobu do větších vzdáleností (Aman et al. 2003).

Nepatrně odlišnou formou driftu jsou suché srážky, vyskutující se v ovzduší. Nejprve vypařené herbicidy a jejich metabolity se mohou dostat zpět na zem či přímo do vodních toků ve formě vzduchem poletujících drobných částic, které postupně sedimentují. Významnou roli u suchých srážek hraje turbulence větru, na rozdíl od spray-driftu během kterého se o usazování částic stará především gravitace (Aman et al. 2003).

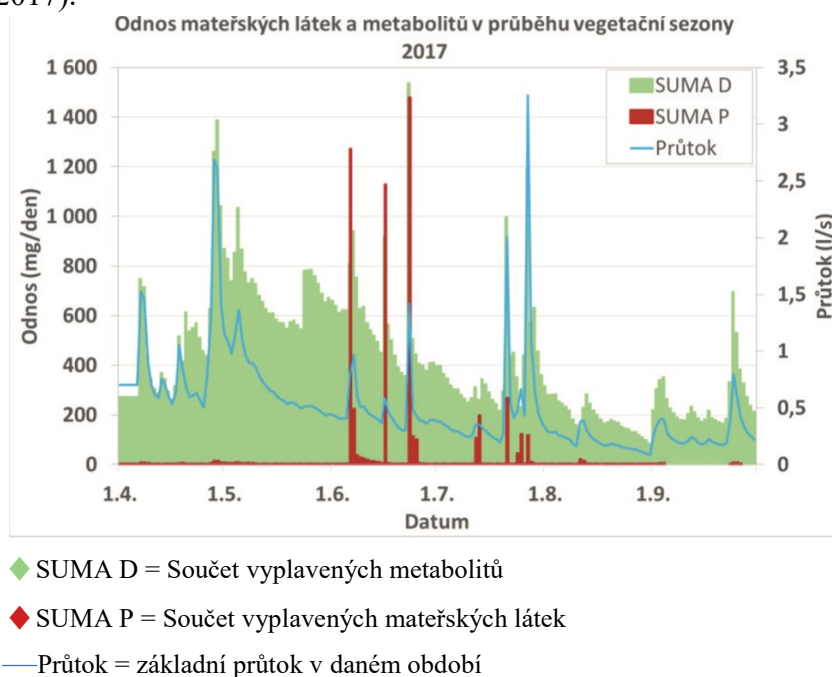
### ***Srážky:***

Voda dopadající na zem v podobě srážek má zásadní význam v celém koloběhu. Srážky mohou mít charakter nejen slabých přeháněk, ale mohou se také jevit jako silné přívalové deště či být sněhově. Všechny výše zmíněné typy působí na herbicidy a jejich metabolity jiným způsobem (Edwards 1975). Toto vše je provázané s velkým suchem, které v posledních letech zasáhlo celý svět, včetně České republiky. Sucho má velmi negativní vliv na stále častěji přicházející přívalové srážky, které se díky němu nestíhají vsakovat do zcela vyschlých hospodářských půd plných herbicidů a zapříčiňují tak, že při silné srážko-odtokové epizodě převládá převážně povrchový odtok a voda bleskovou rychlostí odtéká z polí do vodních toků, kde spolu s herbicidy, které cestou nabrala způsobí velké škody. Zvláště je tomu tak u herbicidů aplikovaných preemergentně, rodičovské látky jsou srážkami doslova vymývány z polí a směřují do nejbližších toků (Liška 2017).

Při dlouhodobějších srážkách, schopných infiltrace se voda vyplavuje z půdy a směřuje do drenážních systémů (MZe ČR 2012). U tohoto procesu kromě rodičovských látek odchází do vod také jejich metabolity (Liška 2017). Dle popisu výše trpí vyplavováním hlavně chloracetanilidy. Jejich metabolity ESA a OA nacházíme v drenážích po celý rok takřka ve stejných koncentracích. Tyto herbicidy jsou tak charakteristické svou rychlou transformací a stabilními metabolity, že ani během silných srážko-odtokových epizod nejsou jejich mateřské látky měřitelné ve velkém množství (Dobiáš et al. 2017).

V severní Itálii bylo měřeno kolik terbuthylazinu a S-metolachloru je schopno kontaminovat přilehlé řeky povrchovým odtokem z kukuřičných polí. 23 dní po aplikaci terbuthylazinu a S-metolachloru bylo z pole vymyto  $136,2 \mu\text{g.l}^{-1}$  a  $80,4 \mu\text{g.l}^{-1}$  herbicidní látky (v daném pořadí). Později při další dešťové srážce 60 dní po aplikaci bylo již vymyto pouhých  $13,5 \mu\text{g.l}^{-1}$  terbuthylazinu a méně jak  $0,05 \mu\text{g.l}^{-1}$  S-metolachloru. Když nastala první srážko-odtoková epizoda již 9 dní po aplikaci obou látek, bylo z pole vymyto  $40,6 \mu\text{g.l}^{-1}$  terbuthylazinu a  $66,7 \mu\text{g.l}^{-1}$  S-metolachloru. Ačkoliv přišla dešťová srážka mnohem dříve po aplikaci, nebyla tak silná a způsobila pronikání terbuthylazinu do nižších vrstev půdy, ve kterých se přeměňoval na desethylterbuthylazin. Vysoké koncentrace tohoto metabolitu v povrchové vodě se poté objevovaly mnohem dříve, než po silných dešťových srážkách (Milan et al. 2013). Vyjma časové prodlevy, která snižuje množství odnesené látky je zde také vidět rozdíl mezi herbicidem ze třídy triazinů a chloracetanilidů. Schopnost adsorpce k organickému materiálu a velmi nízká rozpustnost terbuthylazinu ve vodě zapříčiňuje jeho setrvávání v horních vrstvách půdy, ze kterých má tendenci být odnášen (Baillie et al. 2015). Naopak vysoká rozpustnost S-metolachloru způsobuje jeho únik do spodních vrstev a po nějakém čase téměř žádný odnos z polí do řek (Thurman 1996).

Stabilní vyplavování metabolitů a nárazový odnos mateřských látek je ukázán na obr. 6. V průběhu vegetační sezóny 2017 byly v pokusné lokalitě Vepříkov měřeny celkové průtoky a srážko-odtokové epizody. Jak je z grafu na obrázku vidět SUMA P představující mateřské látky dosahovala obzvláště vysokých hodnot právě v období velkých průtoků, kdežto SUMA D znázorňující metabolity šplhala k vysokým hodnotám po celou vegetační sezónu. Za celou sezónu tvořily většinu vyplavených látek metabolity, a to nejvíce metabolity terbuthylazinu a metolachloru. Z grafu lze však vidět, že i vyplavování metabolitů bylo nějakým způsobem závislé na velikosti průtoku. Tento jev zde způsobily hlavně metabolity terbuthylazinu, které byly odnášeny čteněji právě v průběhu srážko-odtokových epizod (Fučík et al. 2017), metabolity metolachloru jsou během větších průtoků více zředňovány a jejich vyplavování tím bývá sníženo (Dobiáš et al. 2017).

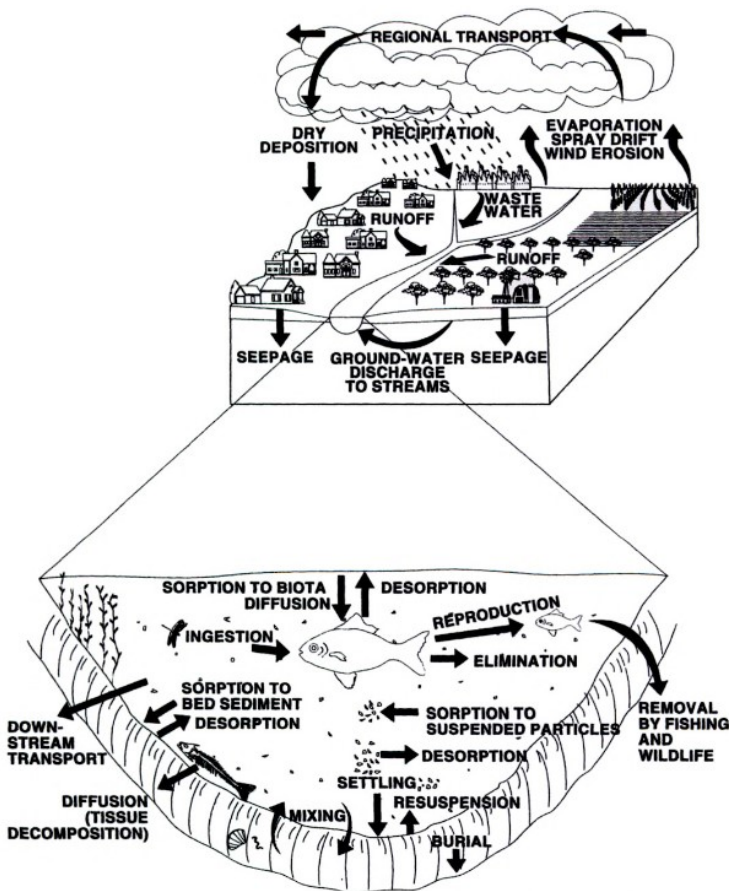


Obr. 6 Odnos mateřských látek a metabolitů v sezóně 2017, Fučík et al. (2017)

Při hydrologických extrémech jako je sucho či povodně jsou herbicidy vyplavovány do povrchových vod také trochu odlišně, tyto extrémy velmi výrazně ovlivňují veškerý odtok, a tím také transformaci herbicidních látek (Huang et al. 2013). Při měření koncentrace glyphosátu a jeho metabolitu AMPA během povodňové události, byly nalezeny vyšší hodnoty koncentrace těchto herbicidů v povrchové vodě. Zvýšené koncentrace během povodně byly ovšem naměřeny i v sezóně, ve které nebyl glyphosát na zemědělská pole aplikován. Jiné herbicidy farmáři dokonce označily v období 1998 až 2004 za nepoužívané a během normálních průtoků nebyly detekovatelné, ale po příchodu povodně v roce 2004 byly naměřeny i v množství přesahující zdravotní limity (Peterson et al. 2012). S přicházející silnější vodou či vodními proudy se herbicidy velice snadno dostanou z různých vrstev sedimentu zpátky do vodního sloupce, který

znovu kontaminují (Nowell et al. 1999). Vysoké koncentrace herbicidních látek jsou k nalezení také v půdách, které byly zatopeny. V roce 1993 po velkých povodních na řece Mississippi byla měřena koncentrace herbicidu s vysokým adsorpčním koeficientem v místních půdách a bylo zde naměřeno signifikantně vyšší množství tohoto herbicidu oproti množství naměřeného v půdách před povodní (Chong et al. 1998).

Při opačném extrému jako je např. meteorologické sucho se v důsledku nedostatku srážek polutanty hromadí na povrchu půdy a po prvním příchodu srážko-odtokové epizody se veškeré látky dostanou povrchovým či podpovrchovým odtokem do přilehlých řek, které ve velkém kontaminují (Huang et al. 2013). Sucho, ať už meteorologické či z něj vznikající hydrologické a agronomické, také ovlivňuje účinnost herbicidů (Soukalová a Muzikář 2015). Při měření účinnosti glyphosátu na laskavce tamaryškového bylo zjištěno největší snížení účinnosti glyphosátu, pokud sucho nastalo po jeho aplikaci či před i po jeho aplikaci. Naopak nejmenší snížení účinnosti nastalo, pokud sucho nastalo jen před aplikací. Rozdíly byly pozorovány také v adsorpci glyphosátu, kdy byla jeho adsorpční schopnost k organickému materiálu během suchého období snížena z 83 % na 40 % v suché půdě (Skelton et al. 2016). Během hydrologického sucha vzniklého následkem sucha meteorologického, klesají hladiny povrchových i podzemních vod. Jelikož jsou podzemní a povrchové vody provázány, hydrologické sucho v podzemních vodách, které je zaznamenáváno v České republice každých deset let má vliv na velikost průtoků v povrchových vodách. Jistá část podzemního odtoku je součástí odtoku povrchového, tudíž s úbytkem podzemní vody může také dojít k poklesnutí průtoků pod hladinu minimálního zůstatkového průtoku zajišťující nezbytné ekologické funkce vodního toku (Soukalová a Muzikář 2015).



Obr. 7 Osud herbicidů a jejich metabolitů v přírodě, Nowell et al. (1999)



### 3.4. Dynamika vyplavování herbicidů v subpovodí Dehtáře

V České republice jsou zemědělská pole odvodňována drenážními systémy, které společně se základním odtokem představují významnou složku hydrologické bilance. Infiltrační zóny v těchto oblastech jsou plochy, kde dochází k mnohem většímu a rychlejšímu vsakování srážkové vody a přísunu podzemní vody, ve srovnání s ostatními plochami (Fučík et al. 2017). Infiltrace se počítá jako minimální objem srážkové vody schopné proniknout póry do prvního půdního horizontu (Novak et al. 2003). Infiltrace bývá větší v písčitých půdách či v půdách se zvýšeným obsahem organického uhlíku. Hydraulická vodivost ( $K$ ) poté udává schopnost půdy vést vodu a je závislá na propustnosti půd. Čím větší je koeficient hydraulické vodivosti ( $K$ ) tím je půda více propustnější, naopak při malé hodnotě koeficientu jsou půdy málo propustné a zároveň více náchylné k povrchovému vymývání. (Devlin et al. 2008).

V zemědělském subpovodí Dehtáře poblíž města Pelhřimov bylo v letech 2014-2017 sledováno vyplavování pesticidních látek v půdních vodách a drenážních systémech. Odvodňovací systémy v této lokalitě byly vybudovány v roce 1977. Lokalita je pokryta převážně zemědělskou půdou s převahou orné půdy. Průměrný roční úhrn srážek je 666 mm. Byly zde sledovány závěrové profily celkem 2 drenážních skupin KL (29,6 ha) a KP (28,3 ha). Území ve skupině KL je zatravněné a poslední aplikace pesticidních látek zde proběhla v roce 2006, naopak na území KP se nachází hlavně orná půda. Mezi lety 2014-2017 zde probíhal monitoring drenážních a povrchových vod pomocí kontinuálního měření průtoků a teplot vody na vybraných měrných profilech. Bylo odebráno celkem 29 vzorků ze skupiny KL a 89 vzorků drenážních vod ze skupiny KP (Fučík 2017). V tab. 3 lze vidět výsledky čtyřletého měření.

Tab. 3 Výsledky monitoringu drenážních a povrchových vod na pokusné lokalitě

Dehtáře		KL		KL		KP		KP	
Hydrologické situace		Pravidelné odběry		Epizody		Pravidelné odběry		Epizody	
Látka	Typ	detekcí (vzorků)	Konc. rozsah (ng/l)	detekcí (vzorků)	Konc. rozsah (ng/l)	detekcí (vzorků)	Konc. rozsah (ng/l)	detekcí (vzorků)	Konc. rozsah (ng/l)
Alachlor ESA	D	18 (18)	85 - 728	16 (16)	29 - 416	18 (18)	359 - 1110	51 (51)	33 - 915
Dimethachlor ESA	D	17 (18)	28 - 134	8 (16)	26 - 71	11 (18)	20 - 29	1 (51)	35
Metazachlor ESA	D	18 (18)	136 - 3690	16 (16)	26 - 2130	18 (18)	252 - 10400	51 (51)	104 - 8060
Metazachlor OA	D	10 (18)	27 - 388	8 (16)	26 - 71	18 (18)	25 - 1110	51 (51)	29 - 11200
Metolachlor ESA	D	18 (18)	620 - 4730	16 (16)	157 - 1160	18 (18)	163 - 1660	51 (51)	104 - 8060
Metolachlor OA	D	16 (18)	31 - 383	11 (16)	21 - 43	11 (18)	21 - 295	51 (51)	29 - 11200
AMPA	D	nehodnoceno	n	nehodnoceno	n	0 (10)	n	3 (51)	56 - 81
Atrazine-2-hydroxy	D	0 (18)	n	0 (16)	n	0 (18)	n	15 (51)	10 - 30
Terbutylazin-2-hydroxy	D	0 (18)	n	0 (16)	n	0 (18)	n	28 (51)	16 - 37
Acetochlor	H	1 (18)	59	0 (16)	n	1 (18)	36	0 (51)	n
Bifenox	H	0 (18)	n	0 (16)	n	0 (18)	n	1 (51)	3
Carbendazim	F	0 (18)	n	0 (16)	n	0 (18)	n	1 (51)	13
Clomazone	F	0 (18)	n	0 (16)	n	0 (18)	n	19 (51)	11 - 360
Clothianidin	H	0 (5)	n	2 (7)	350 - 390	0 (5)	n	0 (51)	n
Fenpropidin	F	0 (18)	n	0 (16)	n	0 (18)	n	1 (51)	67
Fluopicolide	F	0 (18)	n	0 (16)	n	0 (18)	n	13 (51)	39 - 2800
Glyfosát	H	0 (18)	n	0 (16)	n	0 (18)	n	6 (25)	84 - 356
Chlorpyrifos	I	0 (18)	n	0 (16)	n	0 (18)	n	1 (51)	3
Chlortorulon	H	0 (18)	n	0 (16)	n	0 (18)	n	4 (51)	13 - 21
Imidacloprid	H	0 (5)	n	1 (7)	22	0 (5)	n	0 (51)	n
Linuron	H	1 (18)	35,0	0 (16)	n	0 (18)	n	19 (51)	25 - 719
Mandipropamid	F	0 (18)	n	0 (16)	n	0 (18)	n	6 (51)	21 - 206
Mesotrione	H	0 (18)	n	0 (16)	n	0 (18)	n	12 (51)	11 - 460
Metalaxyl	F	0 (18)	n	0 (16)	n	0 (18)	n	13 (51)	12 - 980
Metolachlor	H	1 (18)	26	0 (16)	n	1 (18)	13	0 (51)	n

Rozdíly v koncentracích herbicidních látek byly zjištěny v obdobích nízkých průtoků s převažujícím základním odtokem a mělkým podpovrchovým odtokem (pravidelné ruční odběry), kdy převládaly zejména metabolity metazachlor ESA, metolachlor ESA či méně stabilní OA formy ve stovkách až tisících  $\text{ng.l}^{-1}$  a v obdobích srážko-odtokových epizod (odběry automatickým vzorkovačem), kdy převažovaly mateřské látky vyplavující se z orné půdy, z herbicidních látek se jednalo především o glyphosat s vysokou tendencí se vázat na půdní částice (Chrétien et al. 2017), ale také se zde opět objevovaly chloracetanilidové metabolity, i když v menší frekvenci (Fučík 2017). Během srážkoodtokových epizod (SOE) docházelo díky přírůstku nové vody z příčinné srážky v odtoku také k ředění koncentrací metabolitů v drenážních vodách. Průtok se byl během příčinné srážky schopen navýšit až 50krát což dokázalo způsobit pokles sumy koncentrací metabolitů z hodnoty  $1098 \text{ ng.l}^{-1}$  na  $336 \text{ ng.l}^{-1}$  (Fučík et al. 2017).

Vliv drenáží na zemědělská pole je opravdu velký. Dokáží snížit herbicidní ztráty, které se normálně díky srážkám a povrchovému odtoku vyskytují ve velké míře. Odtok herbicidních látek do drenážních systému dává látkám čas na jejich degradaci a umí ponížít povrchový odtok herbicidů do přilehlých vodních toků až o 50 % (Bengston et al. 1990).

Srážkoodtokové události mají velký vliv na dynamiku vyplavování herbicidních látek a jejich metabolitů, jelikož právě během nich dochází k největším změnám v koncentracích měřených látek. Během 4 let došlo na sledované lokalitě celkem ke 42 srážko-odtokovým událostem. Při přicházející srážce vždy záleží na době, kdy byl herbicid aplikován do půdy. Čím dříve po aplikaci herbicidu nastane SOE, tím větší množství mateřských látek se octne v drenážní vodě. Při běžném průtoku lze ovšem v drenážních vodách nacházet převážně metabolity aplikované v předešlých sezónách a jen výjimečně lze nalézt mateřské látky. Z údajů v tab.4 lze vidět nejčastěji nalezené mateřské látky a metabolity v půdních vodách v pokusné lokalitě Dehtáře.

Tab. 4 Pesticidní látky a jejich frekvence v půdních vodách v lokalitě Dehtáře, Fučík et al. (2017)

Celkem bylo nalezeno 32 mateřských látek, z metabolitů byly detekovány pouze chloracetanilidové metabolity a v malém množství meziprodukty terbutylazinu (Fučík et al 2017).

Dehtáře						
Nejčastější mateřské látky				Nejčastější metabolity		
Látka	Typ	Frekvence (%)	Rozsah koncentrací (ng/l)	Látka	Frekvence (%)	Rozsah koncentrací (ng/l)
Terbutylazin	H	52	11-90	Alachlor ESA	96	23,5-388
Fluroxypyr	H	64	12-18 000	Alachlor OA	96	20,9-85,4
Acetochlor	H	20	13-940	Metolachlor ESA	32	20,6-646
Metolachlor	H	64	10-250	Metolachlor OA	12	33,1-515
Metaxyl	F	60	13-800	Metazachlor ESA	96	38,9-3 790
Epoxiconazol	F	88	12-420	Metazachlor OA	100	30,2-3 650
Propiconazol	F	96	20-680	Terbutylazin-2-hydro	84	13-300
Tebuconazol	F	92	11-420			
Azoxystrobin	F	24	14-440			
Fluopicolide	F	100	48-960			
Chlorsulfuron	H	44	160-2 300			
Metsulfuron-methyl	H	44	14,6-2 460			
Tribenuron-methyl	H	8	260-2 500			

## 4. Biodegradace herbicidů a jejich metabolitů

Biodegradace v přírodě probíhá všude tam, kde jsou přítomny mikroorganismy schopné rozložit herbicidní látky a jejich metabolity (Kerle et al. 2007). Odehrává se ve vodě i v půdě a je ovládána enzymatickými procesy mikrobů (Ye et al. 2018). Mezi enzymy, které mikroorganismy nejčastěji využívají k degradaci se řadí hydrolázy a oxygenázy, přičemž hydrolázy bývají efektivnější vzhledem k jejich velké odolnosti vůči teplotě, pH a široké škále substrátů než oxygenázy, které jsou více specifické a k transformaci vyžadují přítomnost  $O_2$  (Karns et al. 1987). Do kategorie rozkladačů se řadí houby (*Aspergillus oryzae*, *Fusarium oxysporum*) (Pinto et al. 2012), bakterie (*Pseudomonas alcaligenes*) (Martins et al. 2007) a další půdní či vodní mikroorganismy (Torstensson 1988), které jsou jakýmkoliv způsobem schopny degradovat polutanty. Obtížně se mikroorganismy vypořádávají se zeleninou a ovocem, které se vzhledem k jejich výskytu v půdě stávají terčem herbicidní kontaminace. Jelikož se rozkladači mohou dostat pouze na povrch těchto plodů, nikoliv však dovnitř, je biodegradace výrazně znesnadněna (Ye et al. 2018).

Při mikrobiální degradaci se nejedná o jednu reakci, která herbicid zcela zredukuje, ale o množství reakcí, které jsou mikroorganismy v rámci enzymatických procesů schopny vykonávat. Mezi tyto reakce lze například zařadit oxidaci, redukci, hydrolýzu (Ye et al. 2018) a další reakce včetně syntézy již zmíněných metabolických meziproduktů. Během těchto reakcí se sloučeniny rozbíjejí na cukry, aminokyseliny nebo mastné kyseliny, dále využívané jako zdroj energie (Rehan et al. 2016). Všechny tyto reakce postupně vedou ke vzniku vody, oxidu uhličitého a nejrůznějších minerálů jakožto finálních produktů biodegradace (Kerle et al. 2007).

Biodegradace nemusí být vždy zcela jednoduchá. Jelikož má v současné době spousta synteticky vyrobených herbicidů chemické složení, které není mikroorganismům příliš známé, (Ye et al. 2018) nemusí mít vždy ty správné enzymy potřebné k rozložení těchto látek (Novick and Alexander 1985). Umí si však pomoci tzv. kometabolismem, u kterého využívají jiný přítomný organický materiál jako zdroj uhlíku a energie pro růst (Nowell et al. 1999). Díky této organické částici jsou potom schopny pomalu rozkládat herbicidní látku. Půdy s vysokým obsahem organického materiálu napomáhají mikroorganismům využívat kometabolismus. (Caracciolo et al. 2001). Degradace kometabolismem nepřináší mikroorganismům žádný užitek, je to jen jeden z dalších důvodů, proč mnoho herbicidů a jejich metabolitů přetrvává v prostředí po tak dlouhou dobu (Nowell et al. 1999).

V přírodě je biodegradace doplněna i o jiné způsoby rozkladu. Herbicidy a jejich metabolity mohou být rozkládány jak za pomoci mikroorganismů, tak také bez ní. Abioticky látky degradují opět hydrolýzou či oxidací, kdy již reakce není podpořena enzymatickými procesy mikrobů (Nowell et al. 1999). Molekula vody nebo kyslíku se dostane do styku s herbicidní látkou a mění její strukturu (Devlin et al. 2008). Jedním z dalších možných způsobů abiotické

degradace je fotodegradace (Nowell et al. 1999). Herbicid je vystaven slunečnímu záření, které mění jeho chemickou strukturu. Tento způsob rozkladu probíhá v půdě velmi neochotně, sluneční záření se skrz půdní částice nedostane k účinným látkám a nerozloží je, naopak efektivně probíhá na povrchu půdy, ve vzduchu či v povrchové vrstvě vody, kam sluneční paprsky dopadnou snadno (Devlin et al. 2008).

Biodegradace je měřena poločasem rozpadu (DT50), jež udává za jak dlouho se daná látka rozloží na polovinu své původní aplikované dávky. Látky s dlouhým poločasem rozpadu, přesahující hranici jednoho měsíce, přetrvávají v prostředí i několik let (Geyikci 2011).

V přírodě jsou veškeré vztahy úzce propojené a navzájem se ovlivňují, a ačkoliv jsou herbicidy degradovány primárně mikrobiálně (Devlin et al. 2008) a u většiny herbicidů abiotická degradace nepatří mezi hlavní mechanismus rozkladu (Torstensson 1988), nelze na tyto reakce zcela zanevřít. Například bez fotodegradace by byl poločas rozpadu terbuthylazinu v povrchové vodě o 135 dnů delší než s její pomocí (Navarro et al. 2004). Chemická degradace má tedy mezi degradačními procesy také své procentuální zastoupení.

#### 4.1. Faktory ovlivňující biodegradaci

To, jak dlouho herbicidy a jejich metabolity přetrvávají v prostředí závisí na dostupnosti mikroorganismů, adsorpčním koeficientu (Torstensson 1988), ale také na konkrétních účinných látkách a jejich chemických vlastnostech, které jsou dále ovlivňovány faktory jako je teplota, vlhkost půdy, typ půdního prostředí či koncentrace dané účinné látky (Long et al. 2014).

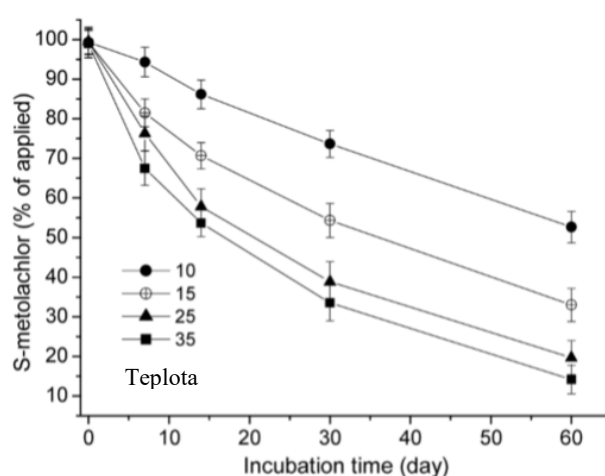
Za nejprůzračnější prostředí pro mikrobiální rozklad se považuje teplá a navlhčená půda o neutrálním pH, s dostatečným přístupem kyslíku (Kerle et al. 2007). Obecně jsou tyto limity splněny ve vrchní části půdy blízko kořenů rostlin, kde je mikroorganismů až 100krát více než pod kořenovou zónou (Fomsgaard 1995). Populace žijící zde v rhizosféře jsou vystavovány rozdílným podmínkám a zcela se liší od mikroorganismů žijících mimo ni (Torstensson 1988). Herbicidy a jejich metabolity se však dostávají do všech vrstev půdy včetně těch nejhlubších, bohužel čím hlouběji v půdě biodegradace probíhá, tím je méně efektivní, protože zde ubývá kyslíku, živin, vlhkosti ale i teploty (Kerle et al. 2007).

##### 4.1.1. Efekt teploty

Ať už samotná biodegradace probíhá v půdě či vodě, jsou enzymové reakce ji pohánějící ovlivňovány teplotou prostředí (Ye et al. 2018). Nejideálnější teplota pro rozklad je rozmezí mezi 10 °C až 45 °C, teplota pod nebo nad těmito čísly enzymatické procesy a tím samotnou biodegradaci zpomaluje (Kerle et al. 2007).

Na obr. 8 lze vidět jak teplota kontroluje množství degradované účinné látky v půdě, zde konkrétně S-metolachloru. Do tohoto procesu byly zahrnuty jak chemická, tak mikrobiální

degradace, jelikož teplota ovlivňuje obě dvě. Pokus byl testován na čtyřech zkumavkách se vzorkem půdy, do které byl aplikován S-metolachlor. Všechny zkumavky byly vystaveny každá jiné teplotě od 10 °C do 35 °C po dobu 60 dní. U vzorku, který byl inkubován při teplotě 10 °C se po 60 dnech inkubace degradovalo pouze necelých 48 % účinné látky a jeho naměřený poločas rozpadu byl 64,8 dní. Naopak u vzorku inkubovaného při teplotě 35 °C skončila účinná látka rozložená skoro celá se sníženým poločasem rozpadu na 23,7 dní (Long et al. 2014). Tak samo byl vliv teploty zachycen při aplikaci metazachloru na jemnozrnou písčitou půdu, kde se poločas rozpadu rovnal 16,1 dnům při teplotě 20 °C a 8,4 dnům při teplotě 30 °C (Beulke et al. 2001). Ať už se jedná o první nebo druhý vzorek, i deseti stupňový rozdíl teploty byl schopen zkrátit degradaci o téměř polovinu.



Obr. 8 Rychlost degradace S-Metolachloru při různých teplotách, Long et al. (2014)

Teplota v půdě může kolísat během dne i noci nebo v rámci střídání ročních období (Heinonen-Tanski 1989), je ale také rozdílná v samotných vrstvách (Caracciolo et al. 2001), proto je mikrobiální degradace mnohem efektivnější ve vrchních částech půd než v těch spodních, mikroorganismy se tam nacházejí v daleko příhodnějších podmínkách, než kterým čelí dole (Kerle et al. 2007). Při porovnávání vzorků půdy pravidelně ošetřované triazinovým herbicidem terbuthylazinem byl při teplotě 22 °C poločas jeho rozpadu 30 dnů ve svrchní části půdy (5-25 cm) a 180 dnů v hlubší vrstvě (40-60 cm). Při teplotě 15 °C byl poločas rozpadu horní a spodní vrstvy 180 dnů a 200 dnů (Caracciolo et al. 2001). Největšího rozdílu v rychlosti biodegradace si lze všimnout hlavně při vyšších teplotách v povrchových vrstvách půdy. Jsou to oblasti, kde dochází k největším fluktuacím teploty a mikroorganismy jsou zde zvyklé degradovat látky i při vysokých teplotách. Naopak u vrstvy hluboké 40-60 cm se rychlost biodegradace při zvýšení teploty radikálně nenavýší, mikrobiální společenstva jsou zde zvyklá na větší tmou a chlad a vysoké teploty jsou zde nereálné (Caracciolo et al. 2001).

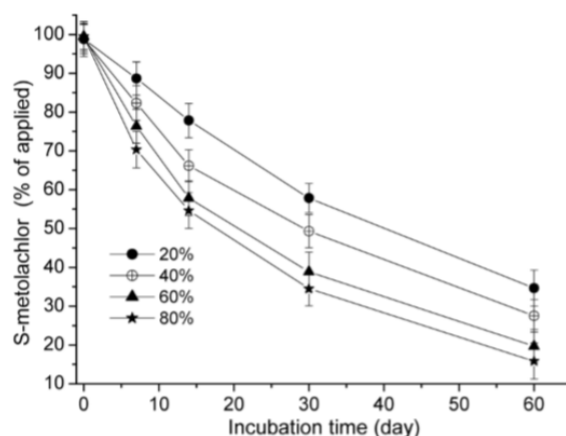
Na příkladu výše se dá ukázat v jaké nevýhodě se mohou nacházet chloracetanilidové herbicidy, které jsou díky své vysoké rozpustnosti ve vodě značně mobilní a dokáží se v půdě dostat i do těch nejnižších vrstev (El-Nahhal 2003), kde je mikrobiální aktivita snížena na minimum.

#### 4.1.2. Efekt vlhkosti

Když je díky slabým srážkám a velkému suchu půda nedostatečně vlhká tzv. nesaturovaná zóna půdy, herbicid zde přetrvává daleko delší dobu než v saturované zóně půdy, kde bývají půdní póry zaplněny vodou a herbicid má větší pravděpodobnost rozptýlu. V saturované zóně hluboké 90-120 cm byl poločas rozpadu metolachloru až 3krát snížen oproti nesaturované zóně stejné hloubky (Rice et al. 2002). Větší množství vody umožňuje herbicidním látkám také lepší rozpustnost. Díky této skutečnosti jsou mikroorganismy schopny efektivněji degradovat účinné látky, které jsou spolu s vodou koncentrovány na jednom místě (Long et al. 2014).

I když je mikrobiální aktivita poháněna zvýšeným množstvím zadržovaného vodního obsahu, příliš vody jí také neprospívá (Castillo and Torstensson 2007). Neoptimálnější WHC (Water Holding Capacity) půdy se pohybuje kolem 50-60 %, kdy je půda schopna ve svých pórech zadržet 50-60 % ze své maximální vodní kapacity. U nižších hodnot pohybujících se kolem 20 % WHC jsou vzhledem k malému množství vody a rozpuštěných herbicidních látek, které mikroorganismy k rozkladu potřebují, biodegradační procesy omezeny (Long et al. 2014). Podobný případ s omezenou mikrobiální degradací pak nastává při vodní kapacitě přibližující se 90 % (Castillo and Torstensson 2007). Obsah vody v půdě je již tak velký, že dochází k úbytku kyslíku, který je normálně v půdě s menší vodní kapacitou přítomen ve větším množství a areobní biodegradační procesy mikroorganismů jsou výrazně sníženy (Fomsgaard 1995).

Na obr. 9 si lze všimnout závislosti degradace S-metolachloru na koncentraci zadržované vody v půdě. Stejně jako u testování teploty jsou zde přítomny čtyři zkumavky, kde je půda obsahující S-metolachlor, v tomto případě pokaždé jinak nasycena vodou (Long et al. 2014). Na vzorku půdy s 20 % WHC je množství vody obsažené v půdě ještě příliš nízké a odráží se na pomalé mikrobiální degradaci, kdy i po 60 dnech zůstává v půdě kolem 40 % účinné látky. U půdy s 40 % WHC už lze v biodegradaci vidět zrychlení, ale nikoliv tak velké jako u vzorku půdy s WHC 60 %, kde mikrobiální aktivita vzrůstá nejvýrazněji a během 60 dnů je schopna zredukovat S-metolachlor téměř celý. S pohledem na poslední vzorek půdy s 80 % WHC, u kterého se jeho vodní kapacita blíží své maximální hodnotě lze pozorovat zmíněný úbytek kyslíku (Fomsgaard 1995) odrážející se v ne příliš velkém rozdílu od předchozího vzorku. Tyto dva poslední vzorky jsou od sebe vzdáleny již nepatrně, což značí jisté biodegradační zpomalení (Long et al. 2014).

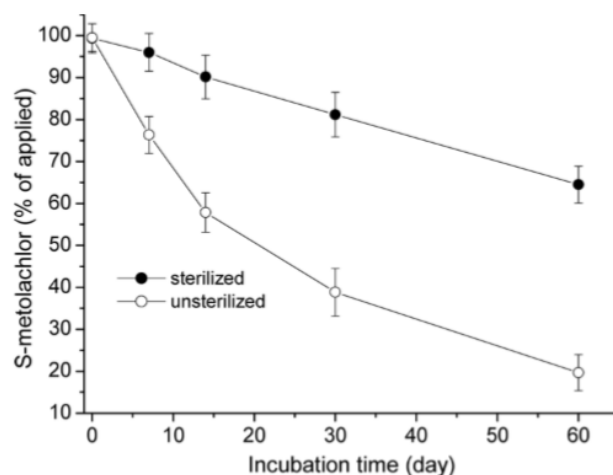


Obr. 9 Rychlost degradace S-metolachloru při různé vlhkosti půdy, Long et al. (2014)

#### 4.1.3. Adaptace půdních mikroorganismů

Jak bylo zmiňováno v kapitole č.3 [Herbicidy a jejich metabolity](#), rostlinné plevely si opakovanou aplikací herbicidů umí vytvořit rezistenci a stát se vůči nim odolnější (Zacharia 2011). S ohledem na vysokou herbicidní spotřebu v České republice v posledních letech, by tato rezistence měla být jen podpořena. Důvodem proč tomu tak není jsou mikroorganismy, které se stejně jako plevely umí adaptovat na stále častěji používané herbicidní prostředky. Jejich adaptace spočívá v tom, že si při opakované aplikaci účinné látky začnou zvykat na vnější podmínky a vytvářet nové kolonie, které jsou pak schopné rychlejší a efektivnější biodegradace (Torstensson 1998).

To, jak významným činitelem jsou mikroorganismy pro rozklad herbicidů v přírodě ukazuje obr. 10, kde se testoval chloracetanilidový herbicid S-metolachlor. Je zde vidět rozdíl mezi degradací S-metolachloru ve sterilizované půdě a v nedotčené půdě obsahující mikroorganismy. Ve sterilizované půdě činí poločas rozpadu S-metolachloru 87,7 dní, kdežto v nesterilizované půdě dosahuje poločas jen pouhých 26,3 dní (Long et al. 2014). Na základě značného rozdílu mezi oběma vzorky je možné usoudit, že právě mikrobiální degradace patří mezi nejdůležitější typy rozkladu S-metolachloru v půdním prostředí. (Long et al. 2014)



Obr. 10 Rychlost degradace S-metolachloru v závislosti na sterilitě půdního prostředí, Long et al. (2014)

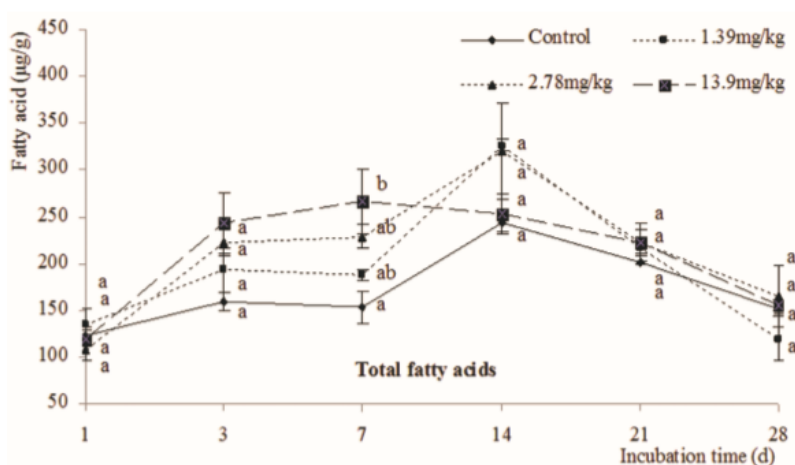
Rychlost, jakou mikroorganismy budou degradovat danou herbicidní látku či její metabolit závisí na četnosti aplikace a také na chemických vlastnostech dané látky (Devlin et al. 2008). Např. u účinné látky metolachloru obsahující izotop uhlíku  $^{14}\text{C}$ , dokáží mikroorganismy adaptované na jeho pravidelnou aplikaci přetvářet uhlík na  $^{14}\text{CO}_2$  až 5 krát rychleji než mikroorganismy, které se s ním setkávají poprvé (Liu et al. 1988). Během pokusu, kdy byly náhodně izolovány bakterie a houby ze zemědělské půdy opakovaně ošetřované metolachlorem se 21 dní od jeho první aplikace naměřil poločas rozpadu 18 dnů. Během druhé a třetí aplikace se tento poločas snižoval až se při poslední čtvrté aplikaci dostal na hodnotu 2,5 dní (Sanyal and Kulshrestha 1999). Tyto velké číselné rozdíly ukazují, jak snadno se mohou mikroorganismy adaptovat na příjem herbicidu (Torstensson 1988).

Metolachlor je schopen ovlivnit chování mikroorganismů a urychlit své rozkládání v přírodě, ale samotná účinná látka představuje směsici dvou optických izomerů, což jí může ovlivnit v závislosti na tom, v jakém množství je daný izomer v přípravku přítomen (Wong 2006). V ochranných prostředcích používaných v současné době je obsažen převážně S-metolachlor, skládající se hlavně z S izomeru, ovšem v minulých letech přípravky obsahovaly metolachlor s větším množstvím R izomeru (O'Connell et al. 1998). R a S optické izomery metolachloru mají stejný chemický vzorec a z hlediska abiotických environmentálních vlastností na ně můžeme pohlížet jako na totožné látky, bohužel strukturní vzorec se liší a co se týče biodegradace mohou optické izomery reagovat jinak s mikrobiálními enzymy a chemickými činiteli taktéž vykazujícími chiralitu, a tím měnit svůj biologický charakter (Wong 2006).

I přes tyto odlišnosti byla prokázána zvýšená mikrobiální aktivita také u dnes používaného S-metolachloru, kde na základě detekce fosfolipidových mastných kyselin typických pro jednotlivé mikroorganismy byla biodegradace v půdách s aplikovaným S-metolachlorem

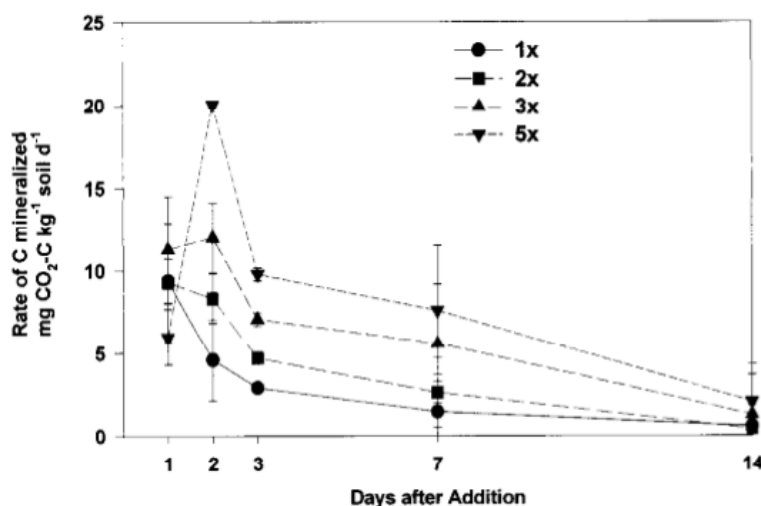


urychlena během prvních 14 dnů (Huang et al. 2017). Ve vzorcích půdy s intenzivní setbou zeleniny byl pozorován nárůst aktinomycet, bakterií a dalších aerobních i anaerobních mikrobiálních společenstev právě během prvních dvou týdnů po aplikaci, přičemž samotný nárůst byl také ovlivněn dávkou herbicidní látky. Na obr. 11 si lze všimnout rozdílu mezi standardní dávkou S-metolachloru  $1,39 \text{ mg.kg}^{-1}$  a zvýšenou dávkou  $13.9 \text{ mg.kg}^{-1}$ , kde větší množství herbicidu způsobilo nárůst mastných kyselin představujících jednotlivá společenstva (Huang et al. 2017). Urychlení mikrobiální aktivity po aplikaci S-metolachloru lze pozorovat ať už při podání menší dávky nebo při použití většího množství herbicidu. Průběh sukcese je u obou variant jiný a ke svému vrcholu dojdou společenstva vždy v jinou dobu, jak je ale z obrázku patrné zhruba po měsíci dojde k vyvážení. (Huang et al. 2017)



Obr. 11 Obsah mastných kyselin v půdě po aplikaci S-metolachloru, Huang et al. (2017)

Adaptace půdních společenstev se vztahuje obecně na herbicidy a nebyla zaregistrována jen u S-metolachloru, ale také u glyphosátu (Zacharia 2011, Haney et al. 2000). Glyphosát jakožto velmi intenzivně používaný a organickými částicemi snadno adsorbovatelný všestranný herbicid (Fučík et al. 2017), taktéž pomáhá svou přítomností mikroorganismům rychleji degradovat (Degenhardt et al. 2012). Na obr. 12 je ilustrováno v jakém množství využívají mikrobiální společenstva uhlík po aplikaci čtyř různých dávek 1, 2, 3 a 5 x 47, 94, 140, a 234  $\mu\text{g.g}^{-1}$  glyphosátu (Haney et al. 2000). Největší mikrobiální aktivitu je možné vidět během prvních tří dnů, kdy množství využitého a následně mineralizovaného uhlíku představující aktivně pracující mikroorganismy významně stouplo, a to zejména u nejvyšší dávky glyphosátu. Stejně jako u předchozích herbicidů i zde můžeme s přibývajícím dnem pozorovat sestupnou tendenci v aktivitě mikroorganismů, potvrzující závislost biodegradace na větším množství herbicidní látky, bez které má biodegradace postupem času tendenci klesat (Huang et al. 2017).



Obr. 12 Mineralizace C po přidání glyphosátu, Haney et al. (2000)

#### 4.1.4. Vliv dalších faktorů

Na biotransformační procesy má vliv nespočet faktorů, a i přesto každý působí zcela odlišně v kombinaci s danou látkou a prostředím (Ye et al. 2018). V kapitole 3.3. byla popsána rozpustnost a adsorpce herbicidních látek a jejich vliv na kontaminaci vodních toků, ale tyto dvě vlastnosti hrají klíčovou roli také v mikrobiální degradaci herbicidů (Devlin et al. 2008).

Herbicidy, které jsou ve vodě špatně rozpustné nejsou mikroorganismy příliš dobře rozkládány. Bývají to často látky dobře adsorbovatelné půdními částicemi, jež díky této adsorpci neposkytují mikroorganismům dostatečný přístup pro degradaci (Fučík et al. 2017). Jelikož to jsou látky většinou hydrofobní, mají některé organismy kromě špatného přístupu také problém se samotným navázáním na herbicidní částici, nezbyvá jim proto nic jiného než si vytvářet nej-různější adaptace upravující povrch buňky tak, aby se zvýšila přilnavost k degradovaným látkám (Cork and Krueger 1991).

Další faktor, který je schopný výrazně pozměnit chování mikroorganismů je pH (Ye et al. 2018). Každá půda má jinou hodnotu pH, přičemž ideální pH pro rozklad se pohybuje kolem neutrální 7 (Kerle et al. 2007) s malými výkyvy do kysela či zásaditosti v závislosti na tom pro jakou plodinu a herbicid je půda určena (Devlin et al. 2008). Při hodnotách menších než 7 je upřednostňován růst houbových společenstev, za to při zásaditém pH větším než 7 se více rozmnožují bakterie (Ye et al. 2018). Hodnoty pH ovlivňují také sorpci a rozpustnost herbicidů a jejich meziproductů, látky se tak mohou ještě pevněji napojit na půdní částice nebo se naopak více rozpustit a proniknout do nižších vrstev půdy (Kerle et al. 2007).

## 4.2. Biodegradace ve vodním prostředí

Nejintenzivnější biodegradční procesy sice probíhají v půdním prostředí (Devlin et al. 2008), ale vodní prostředí hraje také významnou roli. Většina herbicidů, a hlavně jejich metabolitů končí svou dráhu právě ve vodním prostředí, kde se dále angažují v potravním řetězci nebo sedimentují na dno (Nowell et al. 1999). Ať se herbicidní látky nacházejí ve vodní biotě, v sedimentech na dně řek či ve vodním sloupci jsou ustavičně degradovány za pomoci mikrobiálních společenstev, která tvoří i ve vodním ekosystému významnou složku (Ye et al. 2018).

V rámci biodegradace ať už v půdě či ve vodě se uskutečňují mnohé chemické reakce jako je hydrolýza a oxidace s redukcí, které jsou mikroorganismy schopné kontrolovat svou vlastní aerobní respirací nebo extracelulárními enzymy (Karns 1990). Herbicidy se však nepřeměňují jen prací mikroorganismů, všechny reakce probíhají v prostředí také abioticky bez jejich pomoci. K uskutečnění takových reakcí je však třeba dodat aktivační energii ve formě tepla či světla (Nowell et al. 1999).

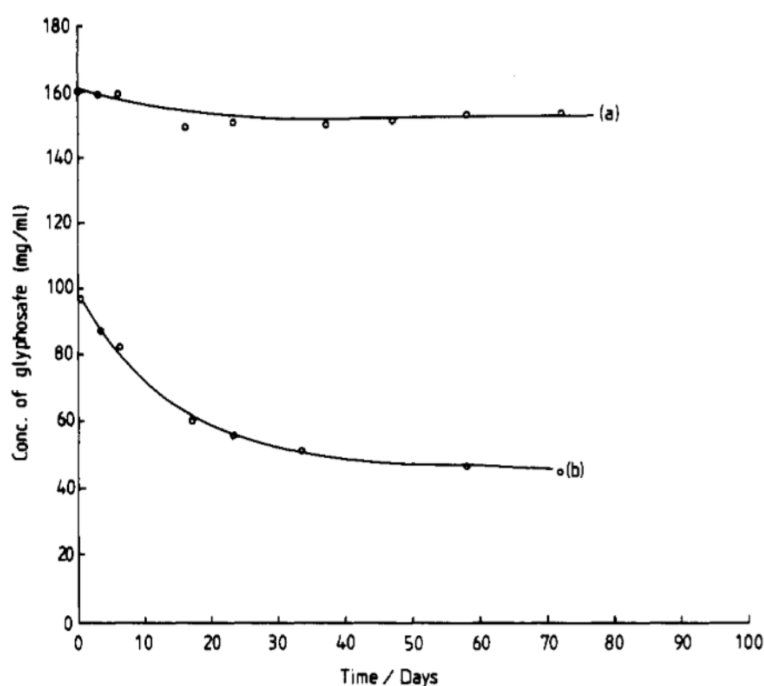
To, jakou cestou se herbicidy a jejich metabolity budou rozkládat záleží především na jejich chemické struktuře, na tom, jakou má voda teplotu a pH a také na tom jaké mikroorganismy v ní žijí (Ye et al. 2018). U biodegradace záleží na každém malém detailu, jelikož každá látka je charakteristická něčím jiným. Ačkoliv zde budu prezentovat několik ukázek zvýšené degradační aktivity mikroorganismů ve vodách, tak mnoho dnešních herbicidů, a zvláště jejich transformačních meziproductů je schopno v řekách přetrvávat i několik let (Van Meddelem 1966).

Jedním z důležitých faktorů ovlivňující mikrobiální degradaci je množství rozpuštěného organického uhlíku (DOC – dissolved organic carbon), které ve vodách kolísá v závislosti na typu prostředí. V močálech a velkých řekách bývá tohoto uhlíku daleko více než v podzemních vodách a mořích, je to také jeden z důvodů, proč je rychlost biodegradace v mořském prostředí minimální, a naopak v řekách funguje v mnohem větší rychlosti (Thurman 1985). Uhlík se do vodního systému může dostávat rozkládáním odumřelých organismů nebo jednoduše smyvem z okolních polí a pak se dále rozpouštět (Stanley et al. 2011). Přilehlých zemědělských ploch a lesů však kolem moří moc není, proto také ani rozpuštěného uhlíku v nich není velké množství, mikroorganismy ho ale ke svému růstu nezbytně potřebují. Na druhou stranu ve vodních tocích je DOC o mnoho více, proto v nich také mikrobiální společenstva rostou rychleji, ve větších koloniích a jsou schopny herbicidy degradovat daleko intenzivněji (Thurman 1985). Ačkoliv je jeho míra větší v řekách než v podzemních vodách, tak se i tyto hodnoty mohou měnit v závislosti na respiraci, sedimentaci či adsorpci a desorpci (Stanley et al. 2011). Nelze ani srovnávat množství DOC, a tím i rychlost biodegradace v řekách v arktickém klimatu, kde je jeho hodnota velmi malá, vzhledem k nízké primární produkci a chladnému podnebí či v řekách nacházejících se v oblastech s teplým a vlhkým podnebím, kde primární produkce sice dominuje, ale

oxidace organického materiálu hodnotu DOC zpětně poníží, s řekami vyskytujícími se v místech, kde nepanují žádné větší extrémy a množství DOC je vysoké a stabilní (Thurman 1985).

Čím se může vodní prostředí mírně lišit od půdního je míra primární produkce při větším množství herbicidních látek v tocích. Primární producenti (řasy, sinice, fototrofní bakterie) mají podobnou ekofyziologii s terestrickými druhy rostlin a některé účinné látky a jejich metabolity je mohou zabít (Leboulanger et al. 2001). Vzhledem k tomu, že organismy v ekosystému žijí ve vzájemně provázaném vztahu, úbytkem těchto klíčových druhů může dojít k výraznému narušení potravního řetězce, a tím i celého vodního ekosystému (Zacharia 2011).

Jak je známo o glyphosátu, tento herbicid má vysokou hodnotu půdního adsorpčního koeficientu  $K_{oc}$ , udávajícího míru afinity herbicidu k organickému materiálu (Fučík et al. 2017). Jakmile se dostane do řek ihned se naváže na suspendované částice, které s ním následně putují až ke dnu, kde sedimentují (Zaranyika and Nyandoro 1993). Jeho degradace v řekách probíhá hlavně mikrobiální cestou (Rueppel et al. 1997), jak je vidět z obr. 13 křivka (a) značí chování glyphosátu v destilované vodě, kde se s mikroorganismy není možnost setkat a křivka (b) představuje proces biodegradace v říční vodě obsahující sediment a již také mikrobiální společenstva. Rozdíl v koncentraci glyphosátu po uplynulých 70 dnech způsobily u vzorku (b) hlavně vodní mikroorganismy nacházející se, jak ve vodním sloupci, tak v sedimentu, kam se více jak třetina herbicidu usadila těsně po přidání (Zaranyika and Nyandoro 1993).



(a) Glyphosát v destilované vodě

(b) Glyphosát v říční vodě

Obr. 13 Biodegradace glyphosátu ve vodním prostředí, Zaranyika and M. G. Nyandoro (1993)

Ačkoliv se mikroorganismy ve vodním sloupci nacházejí, přece jenom převažuje u glyphosátu biodegradace v sedimentu (Degenhardt et al. 2012). V kanadských mokřadech bylo pozorováno kolik glyphosátu a jeho hlavního metabolitu AMPA bude k nalezení během 77 dnů po jeho aplikaci. Množství glyphosátu po aplikaci ve vodním sloupci postupem času klesá a zároveň, jako důkaz práce mikroorganismů, množství vzniklého metabolitu AMPA roste. Při pohledu do vodního sedimentu je vidět, že klesání glyphosátu ve vodním sloupci je způsobeno nejen jeho biodegradací, ale také jeho usazováním do dno, kde jeho koncentrace dosahuje daleko vyšších hodnot, než jsou ve vodním sloupci (Degenhardt et al. 2012). Po pár měsících od aplikace glyphosátu se veškerá látka zcela usadí na dno a není již ve vodním sloupci vůbec detekovatelná (Wang et al. 2016).

I když je glyphosát ve vodě transformován za pomoci mikroorganismů, ne vždy mají herbicidy stejný degradační osud. V kapitole [4.1.3](#), o adaptaci půdních mikroorganismů, bylo na obr. 10 ukázáno, jak velký efekt mají mikroorganismy na degradaci S-metolachloru v půdě. I když se chloracetanilidy dokáží rychle dostat do spodních vrstev půdy, ze kterých se poté do řek vyplavují jejich metabolity (Huntscha et al. 2008), může nastat situace, že se samotná ne-transformovaná mateřská látka dostane do povrchových vod (Fučík et al. 2017). Vyjma doby těsně po aplikaci je koncentrace metolachloru ESA ve vodách alespoň dvacetkrát vyšší než koncentrace samotné mateřské látky, která se do toků dostává z pravidla jen v tomto období (Huntscha et al. 2008). Když se ale rodičovská látka do povrchové vody dostane, je již aktivita mikroorganismů oproti půdě téměř nulová. S-metolachlor není snadno biodegradovatelný a jeho transformace probíhá hlavně fotolýzou (Gutowski et al. 2015).

I když jsou primárně studie zaměřené na jeho přeměny v půdě a vyplavování do povrchových vod, tak přece jen jisté potvrzení toho, že mikrobiální společenstva nesou menší podíl na jeho rozkladu v tocích, existuje. Při testování metolachloru, který se v jistých vlastnostech zcela shoduje s S-metolachlorem, ale který může, jak již bylo zmíněno vykazovat trochu jiné chování v kombinaci s mikrobiálními enzymy (Wong 2006), byla zjištěna ta samá nulová aktivita mikroorganismů (Liu et al. 1995). V předešlých letech se používal hlavně metolachlor (O'Connell et al. 1998) a jelikož jsou jeho vznikající metabolity ESA a OA totožné s metabolity S-metolachloru (Fučík et al. 2017, Kodeš 2017), můžeme studii, ve které se testovaly 3 bakteriální kultury z 3 typů jezer a jejich biodegradační efekt na metolachlor brát za relevantní. Ať už se jednalo o bakteriální kultury z jezera s vysokým obsahem živin či s trochu nižším, ani po 120 dnech nedošlo k úbytku metolachloru jeho biodegradací a k tomu nebyly mikroorganismy ani žádným způsobem ovlivněny toxickými účinky tohoto herbicidu (Liu et al. 1995).

Skupinou, která má také mírně odlišné chování ve vodním prostředí jsou triazinové herbicidy. Terbutylazin jako rodičovská látka má vysoký adsorpční koeficient a do

podpovrchových vrstev půdy příliš neprosakuje, je spíše možné, že se octne v povrchové vodě, ve které je díky svým chemickým vlastnostem málo rozpustný a snadno sedimentuje (Baillie et al. 2015). V povrchové vodě je velmi stabilní, a i přesto, že patří mikrobiální degradace k jeho nejefektivnějším způsobům dekompozice, je zde schopný přetrvat až 331 dní (Bottoni et al. 2013). U toho herbicidu je také větší riziko kontaminace podzemních vod svými metabolickými meziprodukty (Fučík et al. 2017). V České republice byly v roce 2016 nalezeny metabolity terbutylazinu desethyl-terbutylazin a terbutylazin-2-hydroxy v podzemních vodách vodárenských zdrojů. Tyto dva metabolity jsou již v půdě daleko více mobilnější než jejich mateřská látka a jsou se schopny dostat do nižších vrstev a kontaminovat podzemní vodu (Kodeš 2017). Čím opakovaněji je herbicid aplikován na zemědělská pole, tím více metabolitů je schopno snadněji proniknout do podzemních vod (EFSA 2011). Ve studii o bakteriích podzemních vod (Caracciolo et al. 2010) byla zaregistrována zvýšená biodegradace terbutylazinu v mikrobiálně aktivních podzemních vodách oproti biodegradaci v podzemní vodě sterilizované, u které nebyl detekován ani jeden z metabolitů terbutylazinu. Ve srovnání s povrchovou vodou je však perzistence terbutylazinu v podzemní vodě stále větší (Navarro et al. 2004).

## 5. Diskuze

Odnos herbicidních látek je závislý zejména na přísunu vody. Čím intenzivnější srážky přicházejí, tím větší koncentrace herbicidních látek a jejich metabolitů je možno nalézt v povrchových vodách (Milan et al. 2013). Nutno je však rozlišovat prudké srážko-odtokové epizody, během kterých se do vodních toků dostávají především mateřské látky herbicidů, zvláště je tomu tak po suchém období, kdy se herbicidní látky hromadí na povrchu půdy a jsou pak náhle smyty do přilehlých toků (Huang et al. 2013). V průběhu pravidelných, méně intenzivních dešťů, které jsou schopny rovnoměrně navlhčit půdu dochází k většímu pronikání herbicidů do spodních vrstev půdy a transformaci látek za vzniku stálejších metabolitů vyplavujících se do povrchových vod ve stejných koncentracích po celý rok (Aslam et al. 2015, Dobiáš et al. 2017, Milan et al. 2013). Při hydrologických extrémech jako jsou povodně dochází také k velkému navýšení koncentrací herbicidů a jejich metabolitů v povrchových vodách, a to dokonce herbicidů, jenž už nebyly léta na polích aplikovány (Peterson et al. 2012), ale byly pouze navraceny ze sedimentů do koloběhu energií vodního toku (Nowell et al. 1999). Doba aplikace hraje také důležitou roli, herbicidy aplikované v blízkosti příchodu srážko-odtokové epizody jsou velmi náchylné k povrchovému vymytí a zatěžují tak vodní toky svými vysokými koncentracemi (Milan et al. 2013).

Existuje spousta faktorů ovlivňující interakci herbicidních látek s půdou či vodou. Jedním s těchto faktorů je adsorpce. Vysoké hodnoty adsorpčního koeficientu zapříčiňují přilnutí herbicidu k organickému materiálu, ať už ve vodě či v půdě (Zaranyika and Nyandoro 1993,

Devlin et al. 2008). Terbutylazine či glyphosát mající vysokou hodnotu adsorpčního koeficientu se tak na rozdíl od S-metolachloru, který ji má nižší velmi často vyskytují ve svrchních částech půdy, kde je organického materiálu mnoho (Novak et al. 2003). Mohou se tak snadno octnout v povrchové vodě v důsledku příchodu srážko-odtokové epizody, která smyje herbicidy z horní vrstev půdy. Jelikož herbicidy kontaminují povrchovou vodu také vzduchem je nutno dodržovat správný postup při aplikaci na zemědělská pole. Postřikováním kulturních rostlin během silných povětrnostních podmínek jsou herbicidní látky schopny urazit dlouhé vzdálenosti a kontaminovat přírodní prostředí (Aman et al. 2003).

Během biodegradčních procesů jsou mikroorganismy upřednostňovány herbicidy vyskytující se v navlhčené půdě o neutrální teplotě a pH. Vzhledem k tomu, že jsou tyto podmínky splněny v jarních a letních měsících, je toto období nejvhodnější pro jejich aplikaci. Teplotní rozdíl 25 °C může totiž navýšit poločas rozpadu herbicidu až o 41 dní (Long et al. 2014). Stejně tak má na biodegradaci v půdě vliv její vlhkost. V saturované zóně půdy, kde má herbicid díky vodnímu obsahu možnost daleko většího rozptylu než v suchých půdách, došlo k trojnásobnému snížení poločas rozpadu metolachloru oproti půdě nesaturované, kde je biodostupnost herbicidu velmi nízká (Rice et al. 2002). Biodegradaci v půdě ovlivňuje také její pH, které dokáže ovlivnit rozpustnost a adsorpci herbicidu k danému typu půdy (Kerle et al. 2007). Dobře adsorbovatelné herbicidy jsou pro mikroorganismy těžko dostupné, a tím i špatně degradovatelné oproti látkám s nízkým adsorpčním koeficientem (Fučík et al. 2017). Nelze však považovat jeden typ herbicidu jako dobře adsorbovatelný, jelikož se hodnoty jeho *K<sub>oc</sub>* mohou měnit s typem půdy (Watt et al. 2010).

Při opakované aplikaci stejného herbicidu na zemědělská pole byla zaregistrovaná zvýšená biodegradční činnost mikroorganismů. Mikrobiální společenstva byla schopna rozkládat metolachlor až 5krát rychleji po čtvrté aplikaci metolachloru na zemědělské pole, než byla schopna po první aplikaci (Liu et al. 1988). Časté aplikace napomáhající adaptaci mikroorganismů a urychlující transformaci herbicidních látek jsou brány pozitivně, bohužel s přírodními extrémy jako je sucho, které může nastat či silné příválové deště, se mohou tyto látky namísto rozkladu hromadit na povrchu půdy a být následně odneseny do přilehlých vodních toků, které ve velkém kontaminují (Huang et al. 2013).

Biodegradace herbicidů a jejich metabolitů v povrchových vodách je odlišná od biodegradace probíhající v půdním prostředí. Jedním z důvodů je, že zde mají mikroorganismy odlišné životní podmínky a také fakt, že se zde nacházejí převážně metabolity herbicidů, které jsou více polárnější a mnohem těžší na rozklad (Kalkhoff et al. 2003). Transformaci herbicidních látek kontroluje množství rozpuštěného organického uhlíku, které se liší v závislosti na vodním útvaru, podnebí, množství mikroorganismů či respiraci (Thurman 1985, Stanley et al. 2011). Látka jako je S-metolachlor je zcela odlišně biodegradovatelná ve vodním prostředí, než je

tomu v půdním (Gutowski et al. 2015) a je zde schopna setrvat až 120 dní bez úbytku (Liu et al. 1995). Terbutylazin, který je známý svou vysokou adsorpcí k organickému materiálu a rychlou biodegradací v půdě je schopen přetrvat ve vodním prostředí až 331 dní (Bottoni et al. 2013). Formování metabolitů se děje v průběhu celého roku a metabolity jsou ve vodách nacházeny v konstantních koncentracích, což má negativní dopad na celý vodní ekosystém.

## 6. Závěr

Díky velké herbicidní spotřebě a zdokonalujícím se přístrojům schopných detekce nejrůznějších látek má Česká republika v posledních letech velké problémy s vysokými koncentracemi herbicidů a jejich metabolitů v povrchových vodách.

Způsobů, jak tyto látky kontaminují povrchové vody je mnoho. V práci popisované chloracetanilidy, triaziny a glyphosát, reagují každý zcela jinak s půdními částicemi a vodou. Vlivem přírodních faktorů je ovlivňována jejich kinetika v tomto prostředí. Množství a frekvence spadlých srážek kontroluje vyplavování metabolitů z půd nebo naopak smývání čerstvě aplikovaných mateřských látek po povrchu. Díky volatilizaci a driftu se má do povrchových vod šanci dostat také velké procento těchto polutantů. Nejsou to však vždy jen přírodní faktory, jenž mají vliv na kinetiku těchto látek, ale také samotné chemické a fyzické vlastnosti látek výrazně ovlivňují jejich pohyb. Velikost adsorpčního koeficientu určuje, jak moc se herbicid přichytí k organické složce půdy a míra rozpustnosti ve vodním prostředí udává, jak moc se látka umí disociovat na ionty a dále protéct trhlinami v půdě. Ve většině případech jsou v povrchových vodách nalézány metabolity herbicidů. Nejčastěji se jedná o chloracetanilidové herbicidy, které mají tendenci velmi rychle pronikat hluboko do půdy a rychle se transformovat za vzniku svých ESA a OA metabolitů. Do povrchových vod se pak tyto metabolity dostávají drenážními systémy pomalým vyplavováním z půd během celého roku. Mateřské látky jsou v tocích detekovatelné jen při silných srážkoodtokových epizodách, během kterých jsou ze zemědělských polí smývány ještě netransformované herbicidy. Nejčastěji se jedná o terbutylazin nebo glyphosát, které mají vysoký adsorpční koeficient a velmi snadno přilnou k povrchu půdy.

Bez biodegradčních procesů by povrchové vody byly daleko více znečištěnější. I když herbicidní látky a jejich metabolity degradují chemicky, přece jen je mikrobiální degradace v přírodě daleko efektivnější. Mikroorganismy tvoří skupinu organismů podílejících se na transformaci herbicidních látek, jak v půdním, tak ve vodním prostředí. Půdní prostředí je pro enzymatické procesy mikroorganismů nejvhodnější dostatečně teplé, navlhčené a s neutrálním pH. Každé prostředí, které se jakýmkoliv způsobem odchyluje od tohoto ideálu, způsobuje degradační ponížení a delší přetrvávání látek v půdě s rizikem kontaminace povrchových vod. Stejně jako kinetiku herbicidních látek i biodegradaci ovlivňuje nespočet přírodních faktorů. Míra



vlhkosti, teploty či pH kontroluje rychlost práce mikroorganismů. Také samotná aplikace herbicidní látky může ovlivnit rychlost její biodegradace. Mikroorganismy jsou schopny adaptace na stále častěji aplikované herbicidy, vytváří si nové kolonie a rozkládají v daleko větší míře. Tato adaptace však může korelovat s rezistencí rostlinných plevelů při opakovaném užívání ochranných prostředků. Také plevele totiž umí využívat velkou herbicidní spotřebu zemědělců a při hojném užívání a nečastém obměňování půdy, si velmi rychle zvyknou na dané prostředí a ochranným látkám nepodlehnu.

Ačkoliv jsou biodegradační procesy v půdním prostředí velmi účinné, ve vodním prostředí už je mikroorganismů podstatně méně. Vyskytují se zde převážně velmi perzistentní metabolity, které ve velké míře sedimentují na dno a mikroorganismy k nim mají špatný přístup. Často to jsou látky s neznámým chemickým složením a mikroorganismy musí využívat kometabolismu k jejich rozkladu. Zakázaný chloracetanilid jako je např. alachlor je pak schopen přetrvávat v povrchových vodách až několik let a vodní ekosystém se ho těžko zbavuje.

V současné době je vhodná spolupráce zemědělců, správců povodí a dalších orgánů a je nutno pečlivě zkoumat fyzické a chemické parametry každé látky společně s její aplikací na zemědělská pole. Hydrologické a meteorologické podmínky se neustále mění a je na to třeba brát ohled. Ne všechny zemědělské oblasti mají stejné parametry, a tudíž stejný typ herbicidu může reagovat zcela jinak při příchodu srážkoodtokové epizody a vytváří tak riziko pro povrchové vody.

## 7. Zdroje

1. ADU-YEBOAH P., Characterisation and Management of Glyphosate Resistant Fence Line Populations of Annual Ryegrass (*Lolium Rigidum Gaud.*), School of Agriculture, Food and Wine, April 2013
2. Aloha, Registr přípravků na ochranu rostlin, Ministerstvo zemědělství [online], cit. dne 25.2 2018, Dostupné z URL: <http://eagri.cz/public/app/eagriapp/POR/Detail.aspx?id=30206&stamp=1519896422430>
3. ASLAM S., IQBAL A., DESCHAMPS M. et al., Effect of rainfall regimes and mulch decomposition on the dissipation and leaching of S-metolachlor and glyphosate: a soil column experiment, Pest Management Science, 2015, 10.1002/ps.3803
4. ASMAN W., JØRGENSEN A., JENSEN P.K., Dry Deposition and Spray Drift of Pesticides to Nearby Water Bodies, Danish Environmental Protection Agency, Pesticides Research Nr. 66, 2003
5. BAILLIE B. R., NEARY D. G., GOUS S. et al, Aquatic Fate of Aerially Applied Hexazinone and Terbutylazine in a New Zealand Planted Forest, Journal of Sustainable Watershed Science & Management 2 (1) 2015: 118–129
6. BATTAGLIN W.A., MEYER M.T., KUIVILA K.M. et al., Glyphosate And It's Degradation Product Ampa Occur Frequently And Widely In U.S. Soils, Surface Water, Groundwater, And Precipitation, Journal of The American Water Resources Association, 50(2):275-290, 2014
7. BEGIN R. and NORDMARK C., Study GW 09: Ground Water Protection List Monitoring for Metolachlor and Alachlor, Environmental Protection Agency, Department of Pesticides Regulation, Environmental Monitoring Branch, Sacramento, June 2012
8. BENGTONSON R.L., SOUTHWICK LM., WILLIS G.H., The Influence Of Subsurface Drainage Practices On Herbicide Losses, American Society of Agricultural Engineers ,Vol. 33(2):March-April 1990
9. B-BERNARD C., PHILOGÈNE B.J.R., Insecticide synergists: Role, importance, and perspectives, Journal of Toxicology and Environmental Helth 1993, Volume 38 Pages 199-223
10. BEULKE S., MALKOMES H., Effects of the herbicides metazachlor and dinoterb on the soil microflora and the degradation and sorption of metazachlor under different environmental conditions, Springer-Verlag 2001, Biol Fertil Soils (2001) 33:467–471
11. BOTTONI P., GRENNI P., LUCENTINI L. et al., Terbutylazine and other triazines in Italian water resources, Microchemical Journal Volume 107, March 2013, Pages 136-142
12. CARACCILO A. B., GIULIANO G., CORCIA A. D., et al., Microbial Degradation of Terbutylazine in Surface Soil and Subsoil at Two Different Temperatures, Springer-Verlag New York Inc., Bull. Environ. Contam. Toxicol. (2001) 67:815–820
13. CARACCILO A.B., FAJARDO C., GRENNI P. et al., The role of a groundwater bacterial community in the degradation of the herbicide terbutylazine, FEMS Microbiol Ecol 71 (2010) 127–136
14. CASTILLO M. D. P. and TORSTENSSON L., Effect of Biobed Composition, Moisture, and Temperature on the Degradation of Pesticides, American Chemical Society, Journal of Agricultural and Food Chemistry 2007, 55, 5725-5733
15. CORK D. J. and KRUEGER J. P., Microbial Transformations of Herbicides and Pesticides, Advances In Applied Microbiology Volume 36, 1991 Academic Press, Inc.
16. DAOUK S., COPIN P.J., ROSSI L. et al., Dynamics and environmental risk assessment of the herbicide glyphosate and its metabolite AMPA in a small vineyard river of the Lake Geneva catchment, Environ. Toxicol. Chem., 32(9):2035-44, 2013
17. DEGENHARDT D., HUMPHRIES D., CESSNA A. J. et. al., Dissipation of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in water and sediment of two Canadian prairie wetlands, Journal of Environmental Science and Health, April 2013, Part B (2012) 47, 631–639, ISSN: 1532-4109
18. DEVLIN D., BRADEN CH., SMEDA R. et al., Pesticides Management for Water Quality Protection in the Midwest, EPA Region VII, Kansas State University, 2008
19. DOBIÁŠ J., KOŽELUH M., ZAJÍČEK A., et al., Vodohospodářská konference: Vodní nádrže 2017, Povodí Moravy, Dynamika Vyplavování pesticidních látek v povodí Čechtického potoka, Brno, 3.- 4. října 2017, Str. 106-111, ISBN 978-80-905368-5-2

20. DRESSING S.A., MEALS D.W., HARCUM J.B. et al., Overview of the Nonpoint Source Problem, Monitoring and Evaluating Nonpoint Source Watershed Projects, 2016
21. EDWARDS C.A., Factors That Affect The Persistence Of Pesticides in Plants and Soils, *Pure and Applied Chemistry*, 42(1-2):39-56 · December 1975
22. EFSA, Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance terbuthylazine, *EFSA Journal* 2011;9(1):1969 [133 pp.]
23. EL-NAHHAL Y., Persistence, mobility, efficacy and activity of chloroacetanilide herbicide formulation under greenhouse and field experiments, *Environmental Pollution* 124(1):33-8 · February 2003
24. FOMSGAARD I. S., Degradation of Pesticides in Subsurface Soils , Unsaturated Zone-A Review of Methods and Results, *OPA Amsterdam, Intern J. Environ. Anal. Chem* 1995, Vol. 58. pp. 231-245
25. FUČÍK P., ZAJÍČEK A., DUFFKOVÁ R., Metodický postup pro monitoring dynamiky pesticidů v zemědělských drenážích a drobných vodních tocích, Certifikovaná metodika, Technologická agentura ČR, VÚMOP ve spolupráci s Povodí Vltavy, Praha-Suchbát, 2017, ISBN: 978-80-87361-78-8
26. FUČÍK P. a ZAJÍČEK A., Srážko-odtokový režim jako hlavní faktor pro vyplavování pesticidních látek zemědělskými drenážemi, VÚMOP v.v.i., 2017
27. GAVRILESCU M., Fate Of Pesticides in the Environment and its Bioremediation, Review, *Pesticides in the Environment*, 2005, Volume 5, Issue 6, Page 497-526
28. GAO J.P., MAGUHN J., SPITZAUER P. et al, Sorption of Pesticides in the Sediment of the Teufelsweiher Pond (Southern Germany). I: Equilibrium Assessments, Effect of Organic Carbon Content And pH, *Wat. Res.* Vol. 32, No. 5, pp. 1662±1672, 1998
29. GEYIKCI F., Pesticides and Their Movement Surface Water and Ground Water, *Pesticides in the Modern World - Risks and Benefits*, Ondokuz Mayıs University, Chemical Engineering Department, Turkey, 2011, ISBN: 978-953-307-458-0
30. GIIDDINGS M. S., ARTS G., HOMMEN U., The Relative Sensitivity of Macrophyte and Algal Species to Herbicides and Fungicides: An Analysis Using Species Sensitivity Distributions, *Integrated Environmental Assessment and Management* 2012 — Volume 9, Number 2—pp. 308–318
31. GISH T.J., PRUEGER J.H., KUSTAS W.P. et al., Soil Moisture and Metolachlor Volatilization Observations over Three Years, *Journal of Environmental Quality - Atmospheric Pollutants and Trace Gases*, Vol. 38 No. 5, p. 1785-1795, 2008
32. Glyphosate general fact sheet, NPIC National Pesticide Information Center, OSU Oregon State University, 2015
33. Glyphosate, Prevention And Toxic Substances (7508W), R.E.D. Facts, US EPA Archive Document, Washington DC, September 1993, EPA-738-F-93-011
34. GUTOWSKI L., OLSSON O., LEDER C., et al., A comparative assessment of the transformation products of S-metolachlor and its commercial product Mercantor Gold(®) and their fate in the aquatic environment by employing a combination of experimental and in silico methods, *Science of the Total Environment*, 2015, Vol. 506-507 p. 369-379
35. HADI F., MOUSAVI A., NOGHABI K.A. et al., New bacterial strain of the genus *Ochrobactrum* with glyphosate-degrading activity, *Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 48:3, 208-213, 2013
36. HANEY R. L., SANSEMAN S. A., HONS F. M., et al., Effect of glyphosate on soil microbial activity and biomass, *Weed Science* 48(1):89-93. 2000
37. HEINONEN-TANKSI H., The effect of temperature and liming on the degradation of glyphosate in two arctic forest soils, *Soil Biology and Biochemistry*, Volume 21, Issue 2, 1989, Pages 313-317
38. HEYDENS W. F., LAMB I. C., WILSON A. G. E, *Hayes's Handbook of Pesticide Toxicology (Third Edition)*, Chapter 82 Chloroacetanilides, Elsevier 2010, Pages 1753-1769, ISBN: 978-0-12-374367-1
39. HUANG B.B., YAN D.H., WANG H. et al, Impacts of drought on the quality of surface water of the basin, *Hydrol. Earth Syst. Sci. Discuss.*, 10, 14463–14493, 2013

40. HUANG J., CUI Y., ZHOU L., et al., Degradation of S-metolachlor and its Effects on Soil Enzymes and Microbial Communities in Vegetable Field Soil, DEStech Publications, Inc., Journal of Residuals Science & Technology, Vol. 14, No. 1—January 2017
41. HUNTSCHA S., SINGER H., CANONICA S., et al., Input Dynamics and Fate in Surface Water of the Herbicide Metolachlor and of its Highly Mobile Transformation Product Metolachlor ESA, Environ. Sci. Technol., 2008, 42, 5507–5513
42. CHONG S.K., KLUBEK B.P. and WEBER J.T., Herbicide Contamination By The 1993 Great Flood Along The Mississippi River, Journal of the American Water Resources Association, Vol.34 No.3, 1998
43. CHRÉTIEN F., GIROUX I., THÉRIAULT G. et al., Surface runoff and subsurface tile drain losses of neonicotinoids and companion herbicides at edge-of-field, Environmental Pollution 2017 224:255-264
44. JINDE C. D., Physico – Chemical Properties and Environmental Fate of Pesticides, Environmental Hazards Assessment Program, Sacramento, January 1994
45. KALKHOFF S. J., LEE K. E., PORTER S. D., et al., Herbicides and Herbicide Degradation Products in Upper Midwest Agricultural Streams during August Base-Flow Conditions, J. ENVIRON. QUAL., VOL. 32, MAY–JUNE 2003, 1025-1035
46. KARNS J. S., Molecular Genetics of Pesticide Degradation by Soil Bacteria, U.S. Department of Agriculture, Beltsville, American Chemical Society, 1990, Chapter 11, pp 141–152
47. KARNS J. S., MULDOON M. T., MULBRY W.W., et al., Use of microorganisms and microbial systems in the degradation of pesticides, Biotechnology in Agricultural Chemistry, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, DC 1987, pp 156–170.
48. KERLE E. A., JENKINS J. J., VOGUE P. A., Understanding Pesticide Persistence and Mobility for Ground-water and Surface Water Protection, Oregon State University, Extension Services, January 1994, Reprinted April 2007, EM-8561-E
49. KODEŠ Vít, Výskyt pesticidů a dalších emergentních polutantů v podzemních vodách ČR, Aktuální otázky vodohospodářské – polutanty moderní doby, Novotného lávka 1.11.2017
50. KOLPIN D.W., KALKHOFF S.J., GOOLSBY D.A. et al., Occurrence of Selected Herbicides and Herbicide Degradation Products in Iowa's Ground Water, U.S. Geological Survey 1995, Vol.35 No.4 – Ground Water, Pages 679 - 688
51. KULE Lumír, Problematika herbicidů a jejich metabolitů v povrchových vodách a jejich dlouhodobé přetrvávání v prostředí, analýza pesticidních látek, Konzultace v laboratoři státního podniku Povodí Vltavy, únor 2018 - [Sekundární citace](#)
52. KUPFERSBERGER H., KLAMMER G., SCHUHMANN A., et al., Modeling Subsurface Fate of S-Metolachlor and Metolachlor Ethane Sulfonic Acid in the Westliches Leibnitzer Feld Aquifer, Vadose Zone Journal, March 29, 2018 (Kupfersberger et al. 2018)
53. LÉBOULANGER C., RIMET F., HÈME DE LACOTTE M., et al., Effects of atrazine and nicosulfuron on freshwater microalgae. Environ. Int., 2001, 26, 131-135.
54. LEBRON H. M., MCFARLAND J. E., BURNSIDE O. C., The Triazine Herbicides 50 years Revolutionizing Agriculture, Amsterdam: Elsevier 2008, ISBN: 978-0-444-51167-6
55. LIŠKA M., FOREJT K., KOŽELUH M., et al., Problematika výskytu pesticidů v povodí vodárenských zdrojů, SOVAK Časopis oboru vodovodů a kanalizací, číslo 3/2014, str. 9-13.
56. LIŠKA M., SOUKUPOVÁ K., KOŽELUH M., et al., Organické mikrokontaminanty v povrchových vodách pocházející z plošných a bodových zdrojů, nejen v povodí vodárenských zdrojů, Sborník konference Pitní voda 2014, str. 57-70, Č. Budějovice, ISBN 978-80-905238-1-4.
57. LIŠKA M., FUČÍK P., DOBIÁŠ J. et al., Problematika výskytu pesticidních látek v povrchových vodách v povodí vybraných vodárenských zdrojů, Vodní hospodářství, roč.65, č.3, r.2015, str. 1-3
58. LIŠKA M., Monitoring pesticidů a léčiv v povrchových vodách, Přednáška Aktuální otázky vodohospodářské: Polutanty moderní doby, Povodí Vltavy, Státní podnik, Praha 2017
59. LIU D., MAGUIRE R. J., PACEPAVICIUS G. J., et al., Microbial Transformation of Metolachlor, Environmental Toxicology & Water Quality: An International Journal, 1995, vol. 10, issue 4, pp. 249-258

60. LIU S. Y., ZHANG R., BOLLAG J. M., Biodegradation of metolachlor in a soil perfusion experiment, *Biol Fertil Soils* (1988) 5:276-281, Springer-Verlag 1988
61. LONG Y. H., LI R. Y., WU X. M., Degradation of S-metolachlor in soil as affected by environmental factors, *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, Department of Plant Protection, Agriculture College, Guizhou University, March 2014, ISSN 0718-9516
62. LOWRY D.M., GREINER D., FRETHERM M. et al., Mechanism of metolachlor action due to alterations in cell cycle progression, *Springer Science+Business Media Dordrecht, Cell Biol Toxicol* (2013) 29:283–291
63. LUNDBERGH I., KREUGER J., JOHNSON A., Pesticides in Surface Waters, a Review of Pesticides Residues in Surface Waters in Nordic Countries, Germany and Netherlands and Problems Related to Pesticides Contamination, Council of Europe Press, Germany 1995, ISBN: 92.871-2775-1
64. MAJEWSKI M. M., CAPEL P. D., Pesticides In The Atmosphere: Distribution, Trends, and Governing Factors, US Geological Survey, Sacramento, Minnesota, 1996. ISBN 9781575040042
65. MARTINS P.F., MARTINEZ O.C., CARVALHO G. et al., Selection of Microorganisms Degrading S-Metolachlor Herbicide, *Brazilian Archives of Biology and Technology*, Vol.50, n.1: pp.153-159, January 2007, ISSN 1516-8913
66. Metolachlor, Extension Toxicology Network (EXTOXNET), Pesticide Information Profile, [online] Publication Date 9/93, Dostupné z URL: <http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/metiram-propoxur/metolachlor-ext.html>
67. MIKULKA J., KNEIFELOVÁ M., Rizika kontaminace potravin a pitné vody herbicidy, Výzkumný ústav rostlinné výroby, Vědecký výbor fyto-sanitární a životního prostředí, Praha 2004
68. MILAN M., VIDOTTO F., PIANO S., et al., Buffer strip effect on terbuthylazine, desethyl-terbuthylazine and S-metolachlor runoff from maize fields in Northern Italy, *Environmental Technology*, Taylor & Francis, London, 34:1, 71-80, 2013
69. MOHR S., BERGHAHN R., MEINECKE M., et al., Effects of the Herbicide Metazachlor on Macrophytes and Ecosystem Function in Freshwater Pond and Stream Mesocosms, *Aquatic Toxicology*, Berlin 2007, 82 73-84
70. NAVARRO S., VELA N., GIMÉNEZ J. et al., Persistence of four s-triazine herbicides in river, sea and ground-water samples exposed to sunlight and darkness under laboratory condition, *Sci Total Environ.* 2004 Aug 15;329(1-3):87-97
71. Národní akční plán ke snížení používání pesticidů v ČR, Ministerstvo zemědělství ČR, 87595/2012-MZE-17221, 2012
72. Nepovolené přípravky, Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský, Sekce zemědělských vstupů, Odbor přípravků na ochranu rostlin [online], Brno 12. října 2016, dostupné z URL: [http://eagri.cz/public/web/file/489892/Nepovolene\\_pripravky\\_web.pdf](http://eagri.cz/public/web/file/489892/Nepovolene_pripravky_web.pdf)
73. NEWBOLD C., Herbicides in Aquatic Systems, *Biological Conservation* 7(2), 1975, Applied Science Publishers, 97-118
74. NOVAK S.M., BANTON O., SCHIAVON M., Modelling metolachlor exports in subsurface drainage water from two structured soils under maize (eastern France), *Journal of Hydrology*, Volume 270, Issues 3-4, 2003 Pages 295-308
75. NOVICK N.J. and ALEXANDER M., Cometabolism of Low Concentrations of Propachlor, Alachlor, and Cycloate in Sewage and Lake Water, *Applied and Environmental Biology*, Apr. 1985, p. 737-743, Vol 49, No. 4
76. NOWELL L. H., CAPEL P. D., DILEANIS P. D., Pesticides in Hydrologic System, Pesticides in Stream Sediments and Aquatic Biota, Distribution, Trends and Governing Factors, CRC Press, Boca Raton FL, 1999, ISBN 1-56670-469-3
77. O'CONNELL J., HARMS CH. T and ALLEN J. R. F., Metolachlor, S-metolachlor and their role within sustainable weed-management, *Crop Protection*, Volume 17. Issue 3, May 1998, Pages 207-212
78. PÉREZ G.L., VERA M.S., MIRANDA L.A., Effects of Herbicide Glyphosate and Glyphosate-Based Formulations on Aquatic Ecosystems, *Herbicides and Environment*, InTech, Argentina 2011, ISBN: 978-953-307-476-4
79. Pesticides, United States Environmental Protection Agency (EPA), Poslední aktualizace: 13. dubna 2018, Dostupné z URL: <https://www.epa.gov/pesticides>

80. PETERSEN J., GRANT R., LARSEN S.E. et al., Sampling of herbicides in streams during flood events, *Journal of Environmental Monitoring*, 14(12):3284-94, 2012
81. PINTO A.P., SERRANO C., PIRES T. et al., Degradation of Terbutylazin, Difenconazole and Pendimethalin Pesticides by Selected Fungi Cultures, *Science of the Total Environment*, Vol. 435, Pages 402-410, 2012
82. Přípravky na ochranu rostlin, Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský, 2009-2018 Ministerstvo zemědělství [online], Dostupné z URL: <http://eagri.cz/public/web/ukzuz/portal/>, Naposledy navštíveno: 25.7. 2018
83. REHAN M., et al., Microbial Biodegradation of S-triazine Herbicides in Soil, *Journal of Crop Research and Fertilizers*: 1-6, Egypt, October 28, 2016
84. RICE P.J., ANDERSON T.A. and COATS J.R., Degradation And Persistence Of Metolachlor In Soil: Effects Of Concentration, Soil Moisture, Soil Depth, And Sterilization, *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 21, No. 12, pp. 2640–2648, 2002
85. RUEPPEL M. L., BRIGHTWELL B. B., SCHAEFER J., Metabolism and Degradation of Glyphosate in Soil and Water, *Journal of Agriculture Food Chemistry*, Volume 25, No.3, 1977
86. SANYAL D. and KULSHRESTHA G., Effects of repeated metolachlor applications on it's persistence in field soil and degradation kinetics in mixed microbial cultures, *Biol Fertil Soils* (1999) 30:124–131, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1999
87. Seznam posouzených nerelevantních metabolitů pesticidů a jejich doporučené limitní hodnoty v pitné vodě, Ministerstvo zdravotnictví České republiky [online], 2015, Soubor ke stažení dostupný z URL: [https://www.mzcr.cz/obsah/pitna-voda-pesticidy-nerelevantni-metabolity\\_3170\\_5.html](https://www.mzcr.cz/obsah/pitna-voda-pesticidy-nerelevantni-metabolity_3170_5.html)
88. SHANER D.L., *Herbicide Handbook*. 10th Edition, Weed Science Society of America, Lawrence, 513 p, 2014
89. SKELTON J.J., MA R., and REICHERS D.E., Waterhemp (*Amaranthus tuberculatus*) control under drought stress with 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and glyphosate, *Weed Biology and Management* 16, 34-41, 2016
90. SOUKALOVÁ E. a MUŽIKÁŘ R., Hydrologické sucho v podzemních vodách, *Vodohospodářské technicko-ekonomické informace*, str. 4-5, 2015
91. STAMPER D. M. and TUOVINEN O. H., Biodegradation of the Acetanilide Herbicides Alachlor, Metolachlor, and Propachlor, *Critical Reviews in Microbiology*, Ohio, 24(1):1–22 (1998)
92. STANLEY E.H., POWERS S.M., LOTTIG N.R. et al., Contemporary changes in dissolved organic carbon (DOC) in human-dominated rivers: is there a role for DOC management?, *Freshwater Biology*, 2011, doi:10.1111/j.1365-2427.2011.02613.x
93. STIPICEVIC S., GALZINA N., UDIKOVIC-KOLIC N. et al., Distribution of terbutylazine and atrazine residues in crop-cultivated soil: The effect of herbicide application rate on herbicide persistence, *Geoderma* 259:300-309, 2015
94. STREIBIG J.C., *Assessments of Herbicides Chapter 1*, 2003, Pages 1-44
95. TAYA A., ASHTAMKAR J., Safety Data Sheet Tylosimex 500SC, ISO: 11014-1, 2006
96. TEJADA M., TORO DEL M., OSTA P. et al, Sorption of Terbutylazine in Organic Matter Amended Soils: Effects on Eisenia Fetida and Lumbricus Terrestris, Chapter 2, *Herbicides – Advances in Research*, InTech 2013
97. Terbutylazine, Prevention And Toxic Substances , R.E.D. Facts, Pesticide, US EPA Archive Document, Washington DC, June 1995, EPA-738-F-95-006A
98. THURMAN E. M., *Organic geochemistry of natural waters*, Springer Science & Business Media, Martinus Nijhoff/Dr. W. Junk Publishers, 30. 4. 1985, ISBN: 9024731437
99. THURMAN E. M., GOOLSBY D.A., AGA D.S. et al., Occurrence of Alachlor and Its Sulfonated Metabolite in Rivers and Reservoirs of the Midwestern United States: The Importance of Sulfonation in the Transport of Chloroacetanilide Herbicides, *Environmental Science Tehnology* 1996,30,569-574
100. TORSTENSSON L., *Microbial Decomposition of Herbicides in the Soil, Outlookon Agriculture*. Volume 17.No.3. 1988

101. Tox Guide for Atrazine, U.S. Department of Health Services, Public Health Services, Agency for Toxic Substances & Disease Registry [online], September 2003, dostupné z URL: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxguides/toxguide-153.pdf>
102. VAN MIDDELEM C. H., Fate and Persistence of Organic Pesticides in the Environment, Organic Pesticides in Environment, Advances in Chemistry, American Chemical Society, Washington DC, 1966, Vol 60 Chapter 19, pp 228–249
103. VALENTA Vladimír, M.D., Ph.D., Multiannual Control Plan for Pesticides Residues 2016-2018, Czech Republic, Ministerstvo zdravotnictví České republiky, 12/2015
104. Vyhláška č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody ze dne 30. dubna 2004
105. WANG S., SEIWERT B., KÄSTNER M., et al., (Bio)degradation of Glyphosate in Water-Sediment Microcosms – A Stable Isotope Co-labeling Approach, 2016 Elsevier, Water Research 99 (2016) 91-100
106. WATT M.S., WANG H., ROLANDO C.A. et al., Adsorption of the herbicide terbuthylazine across a range of New Zealand forestry soils, Canadian Journal of Forest Research, Vol.40 Iss.7, 1448-1457, 2010
107. Weed Control Using Herbicides, University of California Agriculture and Natural Resources (UC ANR), Integrated Pest Management, May 2016
108. WINTER Thomas C., The Concept of Hydrologic Landscape, Journal of the American Water Resources Association Vol. 37, NO. 2, 2001
109. WONG CH. S., Environmental fate processes and biochemical transformations of chiral emerging organic pollutants, Springer-Verlag 2006 Anal Bioanal Chem (2006) 386: 544–558
110. YE X., DONG F., LEI X., Microbial Resources and Ecology-Microbial Degradation of Pesticides, Natural Resources Conservation and Research, School of Environment and Planning, Wuxi Agricultural University, Jiangsu, China, 2018
111. YOUNG J., PATTON A., A Guide to Fungicide Resistance, Agriculture and Natural Resources, 2010, FSA6146-PD-6-10N
112. ZACHARIA J. T., Ecological Effects of Pesticides, Pesticides in the Modern World - Risks and Benefits, University of Dar es Salaam, Dar es Salaam University College of Education, Tanzania, October, 2011, ISBN 978-953-307-458-0
113. Zákon č. 254/2001 Sb., Zákon o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon) ze dne 28. června 2001
114. Zákon č. 326/2004 Sb. Ze dne 29.4. 2004 o rostlinolékařské péči a o změně některých souvisejících zákonů
115. ZARANYIKA M. F. and NYANDORO M. G., Degradation of Glyphosate in the Aquatic Environment: An Enzymatic Kinetic Model That Takes into Account Microbial Degradation of both Free and Colloidal (or Sediment) Particle Adsorbed Glyphosate, American Chemical Society, J. Agric. Food chem., 1993, 41, 838-842